DIE NATURWISSENSCHAFTEN

26. Jahrgang | 11. Februar 1938 | Heft 6

Über Muskeln und Nerven[1].

Von A. V. Hill, London.

Professor Hill weist einleitend auf die mannigfachen Beziehungen hin, die zwischen dem Arbeitsgebiete des Ingenieurs und physiologischer Forschung bestehen. Die Verwendungsmöglichkeiten vieler Instrumente sind durch die Eigenschaften des menschlichen Körpers begrenzt. Für Entwurf und Ausführung sowie für die Vervollkommnung zahlreicher Apparate ist ihre Anpassung an die physiologischen Fähigkeiten des Menschen maßgebend.

Physiologische Forschung beschäftigt sich vielfach mit Fragen, die ihr von der modernen Industrie und Technik gestellt werden: Arbeit bei abnormen Drucken und Temperaturen, Möglichkeiten und Grenzen des Höhenfluges, Probleme der Nahrungsmittelversorgung werden als Beispiele erläutert. Prof. Hill führt dann weiter aus:

Methoden physiologischer Forschung. Die eigentliche Absicht dieses Vortrages ist indessen nicht ein Bericht über Arbeits- oder angewandte Physiologie oder über Probleme des Stratosphärenfluges, sondern die mehr oder weniger unterhaltende Darstellung einiger Verkörperungen technischer Prinzipien in der Arbeitsweise des Organismus. Es ist ziemlich schwierig, den Einzelmechanismus des menschlichen Körpers unmittelbar zu untersuchen, denn es ist uns weder gesetzlich noch moralisch erlaubt, diese Maschine auseinanderzunehmen, um sie im einzelnen durchzuprüfen; und selbst wenn es unsere politischen und ethischen Systeme gestatten würden — „Antivivisektionisten" fordern ja oft, man solle Verbrecher zu experimentellen Zwecken verwenden —, so würde dieses Verfahren doch viele Nachteile mit sich bringen. Die Funktionsweise von Muskel und Nerv zum Beispiel läßt sich viel besser an einer Reihe viel kleinerer Tiere, besonders an Kaltblütern, untersuchen, deren isolierte Organe noch ziemlich lange Zeit gut funktionieren. Das langdauernde Überleben des isolierten Organs, von Herz, Muskel oder Nerv, ist in der Physiologie eine Selbstverständlichkeit, merkwürdigerweise aber anderen Leuten, wahrscheinlich sogar Ingenieuren, fast gänzlich unbekannt. Tatsachen, die man beim Studium niederer Tiere festgestellt hat, kann man nun auf den Menschen übertragen; die hierbei gezogenen Schlußfolgerungen können durch bestimmte Untersuchungen, die sich am Menschen ausführen lassen, geprüft werden. Wenn sich mehrere solcher Deduktionen experimentell bestätigen lassen, so darf man annehmen, daß auch ihre Grundlage, zu der man durch das Studium der isolierten Organe niederer Tiere gelangt war, durchaus auf den Menschen anzuwenden ist. Die physiologische Arbeit verläuft in der Regel so: Zuerst vielleicht beobachtet man ein Phänomen am Menschen, dann an einem niederen Tier; als nächstes versucht man es am niederen Tiere zu isolieren, frei zu machen von überflüssigen Variabeln und seinen Einzelmechanismus zu erforschen, schließlich die Theorie der Erscheinung auf den Menschen anzuwenden, die Deduktionen durch Experimente zu prüfen, die am Menschen gestattet sind und damit ihre allgemeine Anwendung zu rechtfertigen.

Muskeln[1]. Ein großer Teil des Körpers besteht aus willkürlichen Muskeln: man nennt sie willkürlich, weil sie unter dem unmittelbaren Einfluß des Willens stehen, obgleich viele ihrer Funktionen unbewußt und automatisch ausgeführt werden.

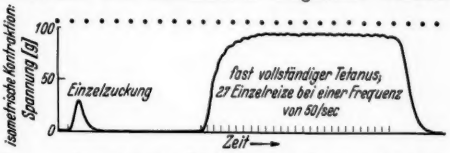


Fig. 1. Isometrische Zuckung und Tetanus des Sartoriusmuskels vom Frosch bei 23°. Reizung durch den Nerven. Zeitmarkierung $^1/_{25}$ Sekunde.

Die physiologische Einheit ist die Muskelfaser, ein langes kontraktiles, gelatinöses Gebilde, das einen Durchmesser von etwa $^1/_{20}$ mm besitzt. Die Muskeln bestehen aus einer großen Anzahl solcher Elementareinheiten. Die Fasern gehen an ihren Enden in Sehnen über, durch die sie an Knochen befestigt sind. Eine Faser, die sich unter einer bestimmten Spannung im Ruhezustande befindet, hat eine bestimmte Länge. Während der Erregung, die entweder künstlich, durch einen elektrischen Reiz, oder auf natürlichem Wege durch den sog. „Impuls" von der versorgenden Nervenfaser her ausgelöst wird, „kontrahiert" sie sich: ihre Länge verringert sich, wenn die Spannung konstant bleibt, ihre Spannung vermehrt sich, wenn die Länge konstant gehalten wird. Die Grundform der Muskeltätigkeit ist die sog. Einzelzuckung; der mechanische Effekt (Spannungs- oder Längenänderung) steigt schnell zum Maximalwert und verschwindet dann etwas langsamer; die Dauer des Gesamtprozesses hängt von der Art, der Temperatur und dem Zustande des Muskels ab. Alle Muskelbewegungen oder -kräfte stellen eine statistische Verschmelzung solcher Grundeinheiten der Muskelreaktion dar, ebenso wie der Gasdruck sich statistisch aus den Einzelimpulsen der das Gas zusammensetzenden Moleküle ergibt (s. Fig. 1).

[1] Vortrag, gehalten am 29. November 1935 vor der „Institution of Mechanical Engineers", London, als 22. Thomas Hawksley Lecture. Übersetzt aus „The Institution of Mechanical Engineers Proceedings", 1935, Vol. 131, mit freundlicher Genehmigung der „Institution".

[1] Einzelheiten über Muskel- und Nervensystem sind in populärer Form in „Living Machinery", A. V. Hill 1927 (G. Bell & Sons, London) dargestellt.

Statische und dynamische Funktionen. Die Muskeln erfüllen zwei verschiedene Funktionen: 1. statische, um das System von Kräften aufrechtzuerhalten, welches jede Stellung des Körpers oder seiner Glieder gegenüber Schwerkraft, Elastizität und äußerer Belastung zu erhalten geeignet ist; 2. dynamische, um die Extrakräfte hervorzubringen, durch welche Bewegung erzeugt, kinetische Energie entwickelt und Arbeit geleistet wird. Dieselben Muskeln müssen beide Funktionen verrichten, ihre Eigenschaften stellen daher ein Kompromiß dar. Wenn ein Muskel „langsam" ist, d. h. wenn der Zeitabschnitt, den seine natürliche Kontraktions- und Erschlaffungsperiode einnimmt, lang ist, dann können die Einzelelemente seiner Tätigkeit bei einem verhältnismäßig langsamen Erregungsrhythmus zur Dauerkontraktion verschmelzen, und die ersterwähnte statische Funktion kann ökonomischer durchgeführt werden. Wenn jedoch eine sehr rasche Bewegung verlangt wird, vor allem wenn kinetische Energie an ziemlich kleinen Massen entwickelt werden soll, wie beim Sprung oder Wurf, dann muß der Muskel in der Lage sein, sich schnell zu verkürzen, und die Aufrechterhaltung einer Dauerkontraktion wird entsprechend kostspielig.

Das Ähnlichkeitsprinzip. Man kann das Dimensionsprinzip[1] anwenden, wenn man den hypothetischen Fall einer Reihe ähnlicher Tiere von verschiedenem absolutem Maße betrachtet: es läßt sich zeigen, daß die Zeitskala des Muskelsystems den linearen Dimensionen proportional sein muß, wenn sich die Tiere ähnlich verhalten sollen. Nehmen wir an, daß x die Länge eines bestimmten Muskels in einem Tier von den linearen Dimensionen l ist; x/l ist dann definitionsgemäß bei allen Tieren gleich groß. Bei jeder Art körperlicher Bewegung wird dann die bewegte Masse, gleichgültig, ob es sich um äußere Masse oder die des Körpers und seiner Teile handelt, proportional zu l^3 sein: die Arbeit, die von einem jeden Muskel bei der Kontraktion geleistet wird, und daher auch die entwickelte kinetische Energie, muß, wenn die Kontraktionen in verschiedenen Tieren ähnlich und ähnlich wirksam sein sollen, proportional zur Muskelmasse, d. h. zu l^3 sein: $^1/_2\, l^3 v^2$ ist also proportional zu l^3, und die absolute Geschwindigkeit v, die an korrespondierenden Punkten entwickelt wird, muß in den verschiedenen Tieren dieser Reihe dieselbe sein. Zwei praktische Folgerungen lassen sich daraus ziehen, nämlich daß ähnlich gebaute Tiere, ob klein oder groß, imstande sein müßten, mit derselben Geschwindigkeit zu laufen und über dieselbe absolute Entfernung zu springen. Rennpferd und Windhund sind ziemlich ähnliche Tiere, und ihre Geschwindigkeiten ungefähr gleich; Känguruh und Heuschrecke, Tiger und Katze sind nicht unähnlich, und ihre Sprungrekorde wahrscheinlich nicht furchtbar verschieden. Beim Entwurf des Muskelsystems wurde anscheinend den Dimensionen gebührende Aufmerksamkeit gezollt, und zwar nicht nur beim Entwurf seiner Struktur, sondern auch der Geschwindigkeit, mit der sein Mechanismus arbeiten kann.

Wir wollen uns die Bedeutung dieser Dinge weiter überlegen. Wenn das große Tier vom Ausmaße L und das ähnliche kleine Tier vom Ausmaße l an korrespondierenden Punkten gleiche absolute Schnelligkeit entwickeln können, dann muß die Winkelgeschwindigkeit in den Gliedern des kleinen Tieres größer sein als in denen des großen Tieres, und zwar im Verhältnis L/l: die absolute Geschwindigkeit der Verkürzung am Ende des kleinen Muskels ist gleich dem des großen, seine relative Geschwindigkeit dagegen ist größer. Jedes Muskelelement muß sich zu einem bestimmten Bruchteil seiner Ausgangslänge in einem Zeitabschnitt verkürzen, der den Dimensionen des Tieres proportional ist. Wenn das Längenmaß eines Tieres, unter Beibehaltung der Ähnlichkeit, geändert wird, muß die Zeitskala seiner Muskeln im gleichen Verhältnis geändert werden. Welchen Einfluß wird dies nun auf den anderen Faktor der Muskelfunktion, den statischen, ausüben? Das ist leicht zu beantworten. Die Energie, die pro Sekunde verwendet wird, um eine Dauerkontraktion zu erhalten, ist proportional der Geschwindigkeit der Elementarzuckungen, aus denen sich jene Kontraktion zusammensetzt; je schneller die Einzelzuckung, um so größer die Energieausgabe pro Sekunde, die zur Aufrechterhaltung einer Kraft benötigt wird. Wenn man die Zeit aber nicht in Sekunden, sondern in Einheiten rechnet, die der Dauer der einzelnen Muskelzuckung proportional sind, dann wird die Energieausgabe pro Zeiteinheit die gleiche, im kleinen und im großen Tier, für jeden bestimmten Erfolg, gleichgültig, ob dynamischer oder statischer Natur. Das kleine Tier lebt, wenn man in seiner charakteristischen lokalen Körperzeit rechnet, von demselben Energieeinkommen wie das große; rechnen wir dagegen in unserer Zeit, dann lebt es kostspieliger.

Derartige Überlegungen mögen uns helfen, die außerordentlich kurzen Zeiten zu erklären, in denen kleine Tiere ihre Bewegungen vollführen. Sie erklären, warum Känguruhs nicht über den Mount Everest hüpfen können, selbst wenn sie ebensogut wie Heuschrecken springen; sie erklären, warum kleine Hunde ebenso schnell rennen können wie große. Vielleicht *erklären* sie diese Dinge nicht wirklich, sondern zeigen nur, warum diese Dinge notwendig sind in einer gut entworfenen Tierreihe. Es hat den Anschein, als ob in der Entwicklungsreihe die Schnelligkeit des Muskelmechanismus den Dimensionen des betreffenden Tieres angepaßt werden konnte; *wie* sie angepaßt wurde, ist eine andere Frage, eine Frage der Chemie und Physik der kontraktilen Substanz. Diese chemischen und physikalischen Prozesse schienen jedenfalls ihrer Aufgabe gewachsen zu sein.

Wärmeproduktion des Muskels. Bei einer Muskelzuckung mit konstant gehaltener Länge findet

[1] S. auch K. FURUSAWA, A. V. HILL and J. L. PARKINSON, Proc. roy. Soc. Lond. B **102**, 29 u. 43 (1927).

eine schnelle Entwicklung von Kraft und eine ebenso schnelle Wärmeerzeugung statt. Multipliziert man die Kraft T mit der Länge l, an der sie entwickelt wird, so erhält man eine Größe, die in konstantem Verhältnis zur erzeugten Wärme H steht: wenn man T in dyn, l in cm und H in erg ausdrückt, erhält man ein Tl/H von etwa 8. In diesem Verhältnis finden wir eine Muskeleigenschaft, die annähernd konstant in verschiedenen Muskeln, im selben oder verschiedenen Tieren und unter mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen ist. Bei der Dauerkontraktion, die auf der Verschmelzung von Einzelzuckungen beruht, besteht unter konstanten Bedingungen in einem bestimmten Muskel ein annähernd konstantes Verhältnis zwischen der in der Zeiteinheit entwickelten Wärme und dem Produkt Tl; $(dH/dt)/Tl$ variiert dagegen in weitem Ausmaße von Muskel zu Muskel, es ist um so kleiner, je langsamer der Muskel ist. Drückt man t nicht in Sekunden, sondern in der lokalen Zeit Θ des Muskels selbst aus, d. h. in Einheiten, die der Dauer der Einzelzuckung proportional sind, dann wird $(dH/d\Theta)/Tl$ wiederum annähernd konstant für alle Muskeln und unter allen Bedingungen.

Diese Ergebnisse gelten für den sich isometrisch kontrahierenden Muskel, d. h. bei konstanter Länge. Wenn Arbeit geleistet wird, sind die Resultate nicht so einfach, im allgemeinen jedoch findet sich eine Produktion von „Extrawärme", die mehr oder weniger zur geleisteten Arbeit proportional ist. In diesen Beziehungen zwischen Arbeit und Wärme lassen sich viele Anzeichen eines präzisen thermodynamischen Mechanismus erkennen; es ist aber schwierig, ein exaktes Modell für alle Tatsachen zu finden. Die primitivste Maschine, die zugleich eine der wirksamsten der Welt ist, gibt ihre Geheimnisse nicht so leicht her.

Der Erholungsprozeß. Die Wärme, von der ich bisher gesprochen habe, ist die sog. „Initialwärme"; sie wird *während* der Kontraktion frei gemacht. Es existiert aber noch ein etwa gleich großer Wärmeanteil, der *nach* der Kontraktion, im Verlaufe der folgenden 5—30 Minuten, gebildet wird. Das ist die sog. „Erholungswärme", ein Zeichen chemischer Prozesse, durch die der Anfangszustand des Muskels wiederhergestellt wird. Wir müssen uns den Muskel wie einen elektrischen Motor vorstellen, der von einem Akkumulator gespeist wird: sobald Ladung vom Akkumulator entnommen wird, setzt ein Wiederaufladememechanismus ein, Sauerstoff wird verbraucht und der Akkumulator wieder aufgefüllt. Diese Einrichtung gestattet dem Muskel, sich sehr ausgiebig und schnell zu entladen (ein Läufer kann sich z. B. in 40 Sekunden fast vollständig erschöpfen) mit einer Intensität, die sehr viel höher ist, als es die *gleichzeitige* oxydative Energiezufuhr erlauben würde. Während des folgenden Erholungsprozesses lädt er sich verhältnismäßig langsam wieder auf, wobei Wärme und Kohlensäure frei gemacht und Sauerstoff verbraucht wird. Die Energieversorgung unserer Muskeltätigkeit beruht letzten Endes völlig auf der Verbrennung von Nährstoffen. Wenn dieser Verbrennungsprozeß aber die Muskeltätigkeit begleiten müßte, anstatt ihr zu folgen, dann wären wir sehr armselige Geschöpfe; wir wären nie imstande, irgendeine intensive körperliche Leistung zu vollbringen, die über *die* Kräfte hinausgeht, die wir unter den gegebenen Bedingungen für lange Zeit aufrechterhalten können. Jede Art heftiger Anstrengung benötigt eine erhebliche Entladung unseres „Akkumulator"-Systems, der unmittelbar eine viel langsamere Aufladung folgt. Auf diese Weise können wir uns für sehr kurze Zeit etwa 5—10mal intensiver verausgaben, als wir es sonst könnten.

Das chemische Akkumulatorsystem des Muskels. Man kann sich leicht Analogiefälle zu dieser allgemeinen Eigenschaft des Muskels vorstellen: sie treten in jedem System auf, in dem potentielle Energie langsam aufgespeichert wird, um schnell frei gemacht zu werden: z. B. Dampfdruck, gespannte Feder usw. Der elektrische Akkumulator ist jedoch ein viel besseres Modell, denn in ihm ist potentielle Energie in *chemischer* Form gespeichert — ebenso wie im Muskel. Während der Muskeltätigkeit spielen sich gewisse chemische Reaktionen nichtoxydativer Natur ab; während der Erholung werden diese chemischen Prozesse rückgängig gemacht, und zwar auf Kosten oxydativ frei gemachter Energie. Einige dieser chemischen Reaktionen sind bekannt; Umsetzungen verschiedener Phosphatverbindungen laufen ab, Milchsäure wird erzeugt, während der Erholung werden diese Vorgänge umgekehrt, wobei Oxydationen die Energie für den Umkehrprozeß liefern. Die Beziehung zwischen der Wärme und den chemischen Prozessen ist ziemlich klar. Die Beziehung zwischen chemischen und mechanischen Vorgängen ist jedoch immer noch ein Rätsel. Wir müssen mehr Kenntnis von der physikalischen Chemie und der molekularen Struktur des Muskels haben, ehe wir auch nur beginnen können zu raten — jedenfalls mit einer gewissen Spur von Wahrscheinlichkeit —, durch welchen Mechanismus chemische Energie direkt in Spannungsenergie und mechanische Arbeit umgeformt wird.

Muskelbewegung beim Menschen. Nach dieser Skizzierung der grundsätzlichen Vorgänge im Muskel wollen wir den Spezialfall des Menschen betrachten. In den Gliedern sind die Muskeln gewöhnlich im Verhältnis 8 : 1 übersetzt. Kraft wird dabei zugunsten der Schnelligkeit geopfert. Die Muskeln sind tatsächlich ziemlich stark: die Armbeugemuskeln können z. B. eine absolute Maximalkraft von etwa 9 kg pro Quadratzentimeter entwickeln[1]. Einzelzuckungen kommen im Körper nur selten vor, eigentlich nur bei wenigen Reflexbewegungen, wie beim Kniesehnenreflex. Alle unsere Willkürbewegungen beruhen auf einer Folge von Reaktionen, die statistisch miteinander verschmelzen. Man kann das leicht demonstrieren, wenn man eine feine Nadelelektrode in den Bicepsmuskel steckt

[1] S. „Tabulae Biologicae" **2**, 322. Berlin: Junk 1925.

und sie mit Verstärker und Lautsprecher verbindet. Ihre Spitze mag sich leicht in eine einzelne Muskelfasergruppe einfügen, die von einer einzigen Nervenfaser versorgt wird; man hört dann die elektrischen Begleiterscheinungen der Einzelreaktionen in dieser Muskelfasergruppe als deutliches Ticken. Wenn der Biceps nur sehr schwach kontrahiert ist, vernimmt man langsames regelmäßig aufeinanderfolgendes Ticken; wenn die Kontraktion stärker wird, nimmt die Frequenz der Geräusche zu; zunächst hört man ein Rasseln, dann gibt es einen tiefen und schließlich einen relativ hohen Ton. Die Stärke der Kontraktion wird teils durch die Anzahl der beteiligten Fasergruppen, teils durch ihre Erregungsfrequenz reguliert[1].

Sauerstoffverbrauch als Energiemaß. Man darf annehmen, daß im menschlichen Muskel die üblichen Beziehungen zwischen mechanischem Effekt und Wärme bestehen. Der menschliche Skelettmuskel ist verhältnismäßig schnell und entsprechend verschwenderisch beim Aufrechterhalten einer Dauerkontraktion; das kann jeder, der es noch nicht weiß, prüfen, indem er ein schweres Gewicht mit ausgestrecktem Arme hält. Es ist — zumal bei vorhandener Blutzirkulation — experimentell kaum durchführbar, die Wärme direkt zu messen; den Sauerstoffverbrauch eines Menschen kann man jedoch ziemlich genau bestimmen, und glücklicherweise ist die Energie, die bei der Verbrennung von 1 l Sauerstoff frei wird, ungefähr dieselbe bei der Oxydation aller Nährstoffe[2], sie beträgt nämlich ungefähr 5,14 Kilokalorien. Wie erwartet, findet man, daß der Sauerstoff *nach* und *nicht während* der Muskeltätigkeit verwendet wird; doch wird natürlich bei langdauernder Muskeltätigkeit der Sauerstoffverbrauch, der einem bestimmten Zeitabschnitte entspricht, während der folgenden Zeitabschnitte eintreten. Am Ende angestrengter und längerdauernder Muskelarbeit wie z. B. nach $^1/_4$-Meilen-Lauf mit Höchstgeschwindigkeit, besteht eine beträchtliche sog. „Sauerstoffschuld"; etwa 15 l Sauerstoff mögen in den folgenden 30 Minuten, hauptsächlich aber in den ersten 10 Minuten, für die Erholung benötigt werden. Nach 200-Yard-(183 m)-Laufen mit Höchstgeschwindigkeit kann bereits eine Sauerstoffschuld von 10 l bestehen. Ein Energiequantum also, das 21900 mkg entspricht und bei 100prozentigem mechanischem Nutzeffekt genügen würde, den Menschen etwa 300 m hoch in die Luft zu heben, kann während der Erholung von einer 20—25 Sekunden dauernden Anstrengung gebraucht werden. Dies zeigt die Bedeutung und Größe des Erholungsprozesses im menschlichen Körper.

Mechanischer Nutzeffekt. Der mechanische Nutzeffekt, d. h. das Verhältnis von geleisteter Arbeit zu dem gesamten dazu benötigten Energieaufwand, ist jedoch weniger als 100%; unter günstigen Bedingungen mag der Nutzeffekt allenfalls 25% erreichen, gewöhnlich aber ist er geringer. Seine Größe hängt von der Art der Anstrengung und von der Geschwindigkeit ab, mit der die Arbeit geleistet wird. Bei sehr hoher und sehr niedriger Geschwindigkeit ist der Nutzeffekt kleiner, wie es auch bei anderen Maschinen der Fall ist; es besteht eine mittlere Optimalgeschwindigkeit[1]. Wenn Muskeln zu sog. „statischen Anstrengungen" während der Arbeit verwendet werden, z. B. beim Halten der Beine oder des Körpers in einer bestimmten Stellung, die für die Ausführung der Arbeit notwendig ist, dann wird Energie ohne entsprechenden Arbeitsanteil verschwendet. Wenn negative Arbeit geleistet wird, wie beim Senken eines Gewichts oder beim Treppenhinabgehen, dann ist der „Nutzeffekt" genau genommen negativ, denn der gesamte Energieaufwand bleibt positiv, obgleich die Arbeit ein umgekehrtes Vorzeichen hat. Tatsächlich ist es zwar (hinsichtlich der Energieausgabe) weniger kostspielig, herab- als hinaufzusteigen, ein Gewicht zu senken als es zu heben, doch bleibt es kostspielig genug. Der Körper ist nicht imstande, beim Herabsteigen Energie (außer Wärme oder kinetischer Energie) zu gewinnen oder zu speichern, wie es in einer elektrischen Straßenbahn der Fall sein würde, wenn man den Motor als Dynamomaschine laufen ließe. Beim Herablassen des Gewichtes müssen die Muskeln eine Folge von Spannungsänderungen durchmachen, was eine positive Energieausgabe bedeutet, obgleich die geleistete Arbeit negativ ist. Der Nutzeffekt beim Treten eines Fahrrades oder Rudern in einem Boot mit Gleitsitz beträgt unter guten Bedingungen und bei nicht zu großer Geschwindigkeit 20%, vielleicht maximal 25%; meist aber ist er geringer.

Vom Menschen entwickelte Pferdestärke. Welche Pferdestärke kann ein Mensch ausüben, erstens momentan und zweitens fortgesetzt für längere Zeit? Der intensivste Sauerstoffverbrauch eines kräftigen Mannes beträgt ungefähr 4 l pro Minute. Während längerdauernder gleichmäßiger Körperarbeit kann er daher Energie in einem Ausmaß von etwa 8700 mkg pro Minute freimachen. Davon

[1] Nach Sir CHARLES SHERRINGTON findet man im Soleusmuskel des Katzenbeines und dem zugehörigen Nerven annäherungsweise die folgenden Beziehungen: Katze 2,5 kg, Soleus 2,5 g, kann ziehen 2,5 kg, besitzt 25000 Muskelfasern, innerviert von 250 motorischen Nervenfasern. Jede Nervenfaser kontrolliert also 100 Muskelfasern, und jede Muskelfaser kann eine maximale Zugkraft von 0,1 g ausüben, während sie selbst nur 0,1 mg wiegt. Betrachtet man die Muskelfaser als einen Zylinder mit einem Durchmesser von 0,04 mm, dann erhält man einen maximalen Zug von etwa 8 kg pro Quadratzentimeter, während die Länge jeder Faser (angenommen die Dichte sei 1) 8 cm betragen würde. Bei dieser Berechnung wird angenommen, daß der Muskel ganz aus Muskelfasern besteht, was nicht ganz richtig ist. Nimmt man $H/Tl = 1/8$, dann würde die bei der Entwicklung der Kontraktion entstehende Initialwärme einen unmittelbaren Temperaturanstieg von etwa 0,025° verursachen. [Siehe J. C. ECCLES and C. S. SHERRINGTON, Proc. roy. Soc. Lond. B **106**, 326 (1930).]

[2] Siehe A. V. HILL, Muscular Movement in Man. New York: McGraw-Hill 1927.

[1] Siehe S. DICKINSON, J. of Physiol. **67**, 242 (1929).

kann indessen nur $^1/_5$ in Form mechanischer Arbeit auftreten, was etwa 0,38 PS entspricht. Während eines kurzen Zeitabschnittes kann der Mensch nun Energie in viel höherem Maße verausgaben, indem er sozusagen seinen Akkumulator entlädt. Die mechanische Leistung wird dabei jedoch nicht entsprechend verstärkt, da bei hoher Geschwindigkeit der Nutzeffekt kleiner wird. Für sehr kurze Zeit könnte ein Läufer von 72,5 kg Gewicht wahrscheinlich einen Hügel von der Neigung 1:5 mit einer Horizontalgeschwindigkeit von 8 Yard (7,3 m) pro Sekunde hinaufrennen. Das ergibt etwa 1,4, oder wenn man den Luftwiderstand einrechnet 1,5—1,6 PS. Bei einer Geschwindigkeit von 5 Yard (4,5 m) pro Sekunde ergibt sich etwa 0,9 PS. Derartige Anstrengungen sind aber sehr erschöpfend und führen rasch zu einer erheblichen Sauerstoffschuld. Beim Rudern und Laufen wird ein größerer Teil der Körpermuskulatur betätigt als bei anderen Sportarten. Handelt es sich um mehr lokalisierte Anstrengungen, z. B. mit Armen und Schultern allein, dann ergibt sich eine weit geringere Leistung. Es ist eine traurige Überlegung, daß Homo sapiens bestenfalls nur etwa 1 kW mechanischer Leistung vollbringen kann, und auch das nur für ein paar Sekunden.

Athletische Rekorde. Der maximale Sauerstoffverbrauch eines Athleten von etwa 72,5 kg Gewicht, der unter Beteiligung des größeren Teiles

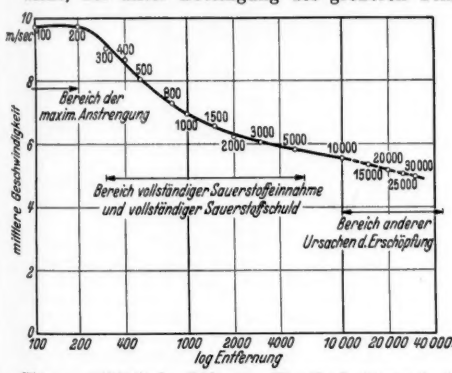


Fig. 2. Athletische Rekorde. Durchschnittsgeschwindigkeit als Funktion der Strecke in Meter (Strecken in logarithmischem Maße).

seines Muskelsystems Arbeit leistet, beträgt etwa 4 l pro Minute; dies entspricht einer totalen Energieausgabe von etwa 8700 mkg pro Minute. Derselbe Mann wird vollständig erschöpft sein, wenn seine Sauerstoffschuld etwa 15 l, entsprechend 32700 mkg Gesamtenergie, erreicht hat. Wenn er sich während *einer* Minute unter größter Anstrengung völlig verausgabt, dann stehen ihm 8700 + 32700 = 41400 mkg zur Verfügung. Wenn er seine Energieausgabe so einrichtet, daß sie in 5 Minuten zur Erschöpfung führt, stehen ihm 5 × 8700 + 32700 = 76200 mkg oder 15240 mkg pro Minute, also viel weniger, zur Verfügung. Wenn er nach 20 Minuten erschöpft ist, beträgt die gesamte ihm zur Verfügung stehende Energie 20 × 8700 + 32700 = 206700 mkg oder nur 10335 mkg pro Minute. Diese einfache Berechnung erklärt die Tatsache, daß ein Mensch seine Kräfte viel intensiver ausüben kann, wenn seine Anstrengung nur kurze Zeit dauert, eine Tatsache, die so geläufig ist, daß sie uns selbstverständlich erscheinen mag, bis wir beginnen über sie nachzudenken. In den athletischen Rekorden findet man eine sehr exakte Beziehung zwischen Strecke und Geschwindigkeit (s. Fig. 2); die hierbei bestimmenden Faktoren sind der maximale Sauerstoffverbrauch und die maximale Sauerstoffschuld. Das Studium der Athletik hat tatsächlich in der Frage der Ausübung der Muskelkraft viel Klarheit geschaffen.

Treppauflaufen. Angenommen, unser Athlet beabsichtige treppauf zu laufen. Wenn er eine gute Treppe von geeignetem Neigungswinkel zur Verfügung hat, wird sein mechanischer Nutzeffekt nicht weit von 15% abweichen. Wenn er 1 Minute lang bis zur Erschöpfung rennt, wird er 86 m steigen. Wenn er in 5 Minuten bis zur Erschöpfung rennt, wird er 158 m hinaufklettern, in 20 Minuten 427 m. Eine zahlenmäßige Angabe steht uns zur Verfügung über die Zeit, in der ein Mann das Woolworth-Gebäude in New York hinaufstieg, nämlich 242 m in 9 Minuten. Eine entsprechende Berechnung ergibt 230 m in 9 Minuten.

Radfahren. Der Widerstand, den ein Radfahrer zu überwinden hat, ist fast ausschließlich der Luftwiderstand. Man hat im National Physical Laboratory festgestellt, daß der Luftwiderstand für ein Objekt von der ungefähren Form eines Menschen etwa $0{,}0561\ v^2A$ kg beträgt, wobei v seine Geschwindigkeit in Meter pro Sekunde und A seine Fläche, auf eine zur relativen Geschwindigkeit senkrechte Ebene projiziert, in Quadratmeter darstellt[1]. Die Konstruktion eines Rennrades und die Körperhaltung eines Rennfahrers sind bekanntlich so angepaßt, daß die Fläche A möglichst klein und der Widerstand verringert wird. Nehmen wir A als 0,28 qm an, was etwa der Hälfte eines aufrechtstehenden Menschen entspricht. Die aufzubringende Energie ist $0{,}0561\ v^3A$ mkg pro Sekunde. Wenn wir einen 18proz Nutzeffekt und einen maximalen Sauerstoffverbrauch von $3^1/_2$ l pro Minute haben (beides sind wahrscheinliche Maximalwerte für sehr schnelles Radfahren), dann beträgt die Arbeit in der Sekunde $0{,}18 \times 3^1/_2 \times 2190/60 = 23$ mkg. Setzt man dies gleich $0{,}0561\ v^3A$ und setzt $A = 0{,}28$, dann erhält man $v = 11{,}35$ m pro Sekunde oder 40,9 km pro Stunde. Der Bahnrekord ohne Schrittmacher für einstündiges Fahren beträgt 45 km. (Wahrscheinlich war A etwas kleiner als 0,28 qm, ferner haben wir die am Ende bestehende Sauerstoffschuld nicht berücksichtigt, was einen etwas größeren Wert für v ergeben würde.) Es ist interessant, daß wissenschaftliche Berechnung und athletischer Rekord so gut übereinstimmen. (Schluß folgt.)

[1] A. V. HILL, Proc. roy. Soc. Lond. B **102**, 380 (1928).

Kristallchemie nichtmetallischer anorganischer Stoffe.

Bericht über die Fortschritte in den Jahren 1927—1936.

(Schluß[1].)

9. Wie schon bei den sechs[2] verschiedenen kristallinen Modifikationen des Siliziumdioxydes und bei den Silikaten die betonte Tendenz der vierwertigen Siliziumionen, sich mit vier Sauerstoffionen tetraedrisch zu umgeben, stets feststellbar ist, so lassen ebenso die drei Modifikationen des Titandioxyds (die Mineralien *Rutil, Anatas* und *Brookit*) das Bestreben des größeren, vierwertigen Ti-Ions, sich mit 6 Sauerstoffionen oktaedrisch zu umgeben, erkennen. Das erklärt auch, daß trotz gleicher Wertigkeit in den natürlichen Silikaten das vierwertige Titan das vierwertige Silizium in bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Mischkristallen im Gegensatz zum dreiwertigen Aluminium kaum jemals in nachweisbarem Ausmaße ersetzt, sondern auch dort, wo es mit dem Si^{+4} in gemeinsamen Kristallgebäuden auftritt, Kationenplätze zweiter Art außerhalb der Tetraederverbände einnimmt; ein einfachstes Beispiel dafür stellt der *Titanit* $Ca^{[7]}OTi^{[6]}[SiO_4]$ dar, in welchem die selbständigen SiO_4-Tetraeder unter Einbeziehung eines weiteren O-Ions (zweiter Art) durch die Ti-Ionen mit 6-Koordination und durch die Ca-Ionen mit 7-Koordination miteinander verbunden sind; wir sehen dabei davon ab, daß Ti^{+4} in bei hohen Temperaturen entstandenen Mischkristallen[3], die gelegentlich noch bei gewöhnlicher Temperatur metastabil erhalten sind, mehr weniger weitgehend in die Kristallgitter der Silikate als Vertreter des vierwertigen Siliziums (dann mit tetraedrischer 4-Koordination) eintritt.

Dem vierwertigen Titan entsprechen in der Raumbeanspruchung weitgehend die fünfwertigen Kationen Nb, Ta und Sb (s. Abschn. 2); wir haben hier Verhältnisse und Vertretungsmöglichkeiten, welche die Beziehungen zwischen Si^{+4}, P^{+5} und As^{+5} in verstärktem Ausmaße widerspiegeln.

Wenn also bei den Silikaten kompliziertere Verbände von SiO_4-Tetraedern eine ausgedehnte Rolle als Strukturträger spielen, so wird man erwarten müssen, daß bei den Titanaten, Niobaten, Tantalaten und Antimoniaten zusammengesetzte $[RO_6]$-Oktaederverbände, die durch Koppelung der einzelnen Oktaeder über gemeinsame Sauerstoffionen zustande kommen, eine Rolle spielen. Mit Rücksicht auf die hohe negative Überschußladung z. B. eines $[TiO_6]$-Oktaeders ($[TiO_6]^{-8}$ gegenüber $[SiO_4]^{-4}$) werden dreidimensionale Oktaederverbände mit Verbindung über jede Oktaederecke, also Verbände von der Zusammensetzung $\infty\,[TiO_3]^{-2}$ bzw. $\infty\,[NbO_3]^{-1}$ (entsprechend den $[(Si, Al)O_3]$-Verbänden der feldspatähnlichen Silikate) im Vordergrund stehen[1]. Denn auch einfache Oktaederketten nach Art der $\infty\,[SiO_3]$-Tetraederketten in den Pyroxenen hätten noch die Zusammensetzung $\infty\,[TiO_3]^{-6}$, und zweidimensionale Oktaedernetze, entsprechend den zweidimensionalen Tetraedernetzen $\infty\,[Si_2O_5]^{-2}$ der glimmerähnlichen Silikate, hätten die Zusammensetzung $\infty\,[TiO_4]^{-4}$; letztere dürften in den ihrer Konstitution nach noch nicht näher bekannten glimmerähnlichen Titansilikaten, z. B. beim *Astrophyllit*, neben SiO_4-Tetraederverbänden, auftreten.

Bei vielen Silikaten, besonders bei solchen mit nach 1—3 Richtungen hin unendlichen Tetraederverbänden, wird häufig die Beobachtung gemacht, daß bei sonstiger Erhaltung des Valenzhaushaltes [allenfalls auch unter teilweiser Substitution von O^{-2} durch $(OH)^{-1}$] die Positionen der Kationen zweiter Art nicht vollständig besetzt zu sein brauchen oder daß in unregelmäßiger Weise in innerhalb der Tetraederverbände noch zur Verfügung stehende Räume entsprechender Größe noch zusätzliche Kationen zweiter Art eingebaut sein können[2]; es ist in vielen Fällen auch möglich (besonders leicht z. B. bei den glimmerähnlichen Silikaten und den Zeolithen), die Kationen zweiter Art (ebenso wie lose in die Tetraederverbände eingebaute Wassermolekeln) durch chemische Eingriffe weitgehend herauszuholen, was mit der Anlagerung von H^{+1}-Ionen im entsprechenden Ausmaße oder mit einem anderwärtigen Austausch (Permutite) verbunden ist, ohne daß dadurch die Konstitution des als Strukturträger zu betrachtenden Tetraederverbandes wesentlich gestört würde.

Ähnliches beobachtet man häufig auch bei den Titanaten und ähnlichen Verbindungen mit dreidimensional unendlichen Oktaederverbänden; hier kann ein einfaches Beispiel behandelt werden, durch das die genannten Beziehungen in mannigfaltiger Hinsicht beleuchtet werden:

Schon lange ist die Struktur des Calciumtitanates *Perowskit* $\infty\,Ca[TiO_3]$ bekannt; sie ist durch einen

[1] Vgl. Heft 5, S. 67.

[2] Über die Struktur zweier weiterer, nicht piezoelektrischer, bei sehr tiefen Temperaturen beständiger Modifikationen von SiO_2 (γ- und δ-Quarz) sind keine Einzelheiten bekannt.

[3] Es ist eine Erfahrungstatsache, die mit der Vergrößerung der Schwingungsamplituden der Bestandteile in den Kristallgittern bei steigender Temperatur in Beziehung zu bringen ist, daß die Befähigung zur Mischkristallbildung bei höheren Temperaturen eine viel weitergehende als bei Zimmertemperatur ist; solche nur bei hohen Temperaturen beständigen Mischkristalle entmischen sich häufig bei tieferen Temperaturen; so sind NaCl und KCl bei hohen Temperaturen zur Bildung von Mischkristallen, die bei Abkühlung zerfallen, befähigt.

[1] In den drei Modifikationen des Titandioxydes selbst treffen sich in jeder Ecke 3 $[TiO_6]$-Oktaeder; einen einigermaßen vergleichbaren Fall haben wir bei solchen Silikaten, bei denen die Kationen zweiter Art in ihrer Größe nahe an die des Si^{+4}-Ions herankommen, sich also ebenfalls tetraedrisch mit 4 Sauerstoffionen umgeben, so z. B. im *Phenakit* $Be_2[SiO_4]$; hier treffen sich in jeder Ecke 1 $[SiO_4]$ und 2 $[BeO_4]$-Tetraeder [W. L. Bragg u. W. H. Zachariasen, Z. Kristallogr. **72**, 518 (1930)].

[2] Im äußersten Fall führt dies dazu, daß stöchiometrisch wohl gekennzeichnete Verbindungen verschiedener Summenformel noch isomorph sein können; ein einfachstes Beispiel dieser Art gibt die Feststellung von F. Zambonini und F. Laves [Z. Kristallogr. **83**, 26 (1932)], daß die Verbindungen $Mg_2[SiO_4]$ (Olivin) und $Li_3[PO_4]$ gleich aufgebaut sind; in diesem Falle bilden die Sauerstoffionen eine dichteste Kugelpackung, deren Zwischenräume mit tetraedrischer Anionenkoordination von den Si- bzw. P-Ionen teilweise besetzt sind, während größere Zwischenlücken mit oktaedrischer Koordination beim Olivin in genügender Anzahl noch unbesetzt bleiben, um insgesamt den Einbau von 3 Li^{+1}-Ionen für 2 größengleiche Mg^{+2}-Ionen zu gestatten.

hochsymmetrischen, kontinuierlichen, dreidimensionalen Verband von $[TiO_6]^{-8}$-Oktaedern gekennzeichnet, die jeweils über jede Ecke mit einem anderen TiO_6-Oktaeder in Verbindung stehen; da so jedem O^{-2} zwei Ti^{+4} zugeordnet sind, erhält der Oktaederverband die Formel $\infty [TiO_3]^{-2}$; dieser Strukturträger weist größere Lücken auf, in welche die Ca-Ionen, jedes umgeben von 12 Sauerstoffionen, als absättigende Kationen zweiter Art eingebaut sind. Zahlreiche andere Verbindungen grundsätzlich gleichartiger Summenformel sind genau nach demselben Prinzip gebaut, darunter Niobate, Tantalate, aber auch Gallate, Aluminate usw. Als Kationen zweiter Art treten an Stelle des Ca^{+2} je nach der Wertigkeit der Kationen erster Art auf: Na^{+1} gegenüber Nb^{+5} und Ta^{+5}, Ce^{+3} und La^{+3} gegenüber Al^{+3}, Ga^{+3}, Fe^{+3}, Cr^{+3} usw. Beispiele für diese Strukturform sind somit: $\infty Na[NbO_3]$, $\infty Na[TaO_3]$, $\infty La[GaO_3]$, $\infty La[AlO_3]$, $\infty La[FeO_3]$ usw.[1]. Soweit die genannten Kationen erster Art größenmäßig einander nahestehen, vertreten sie sich in Mischkristallen gegenseitig weitgehend ohne Rücksicht auf die Wertigkeit, und dasselbe gilt wieder für die Kationen zweiter Art. Dazu ist auch schon in natürlichen Mischkristallen dieser Verbindungsgruppe ein teilweiser Ausfall der Kationen zweiter Art da und dort festzustellen; sehr bemerkenswerte Feststellungen hinsichtlich der Konstitution der nach W. F. De Jong [Z. Kristallogr. **81**, 314 (1932)] ebenfalls hierherzuzählenden *Natrium-Wolfram-Bronzen* hat G. Hägg [Z. physik. Chem. B **29**, 192 (1935)] gemacht. Diese Na-W-Bronzen wechseln in der Zusammensetzung zwischen $\infty Na[WO_3]$ und $\infty Na_{0,3}[WO_3]$. Der Ausfall der Na-Ionen als Kationen zweiter Art bis zum Ausmaße von etwa 70% wird, abgesehen von einer kleinen Verringerung der W-O-Abstände, ohne Änderung des grundsätzlichen Aufbaues durch entsprechenden Ersatz der W^{+5}-Ionen durch W^{+6}-Ionen ausgeglichen. Dabei ändert sich mit zunehmendem Auftreten von W^{+6}-Ionen bei zunehmendem Ausfall von Na^{+1}-Ionen die Farbe der Bronzen von Goldgelb über Rot und Violett nach Dunkelblauviolett[2]. Auch das Oxyd des sechswertigen Rheniums $\infty [ReO_3]$ hat noch grundsätzlich dieselbe Struktur wie der Perowskit [K. Meisel, Z. anorg. u. allg. Chem. **207**, 12 (1932)]. Hier fehlen überhaupt die Kationen zweiter Art vollständig, der Oktaederverband der Perowskitstruktur ist in sich abgesättigt[3].

Schließlich warf die röntgenographische Konstitutionsforschung gerade im Hinblick auf die Perowskitstruktur Licht in die vielumstrittenen Fragen der Konstitution zunächst der kubisch kristallisierenden Ferri-Ferro-Cyankaliverbindungen und verwandter Verbindungen. Wir geben dabei den Untersuchungen von J. F. Keggin und F. D. Miles [Nature (Lond.) **137**, 577 (1936)] folgende Deutung:

Man geht hier am besten von den wasserfreien Verbindungen vom Typus $Fe_2^{+2}R_2(CN)_6$ (R = Na, K, (NH_4), Rb, Cs), z. B. vom wasserfreien, hellgelben *Ferrocyankalium* (*Everittsalz*) $K_2Fe_2^{+2}(CN)_6$ aus, dessen Formel in Anlehnung an die Perowskitformel auch halbiert, also $\infty K[Fe^{+2}(CN)_3]$ geschrieben werden könnte; die miteinander über jedes (CN)-Ion verbundenen $[Fe^{+2}(CN)_6]$-Oktaeder bilden ein den $\infty [TiO_3]$-Gerüsten der Perowskite völlig entsprechendes Strukturgerüst, in dessen Lücken ganz entsprechend den Calciumionen der Perowskite die großen K-Ionen mit 12-Koordination eingebaut sind. Bei den blauen Ferri-Ferro-Cyanalkaliverbindungen des Natriums, Kaliums, Rubidiums und Ammoniums, z. B. beim *Ferriferrocyankalium* $KFe^{+3}Fe^{+2}(CN)_6$, liegt grundsätzlich dieselbe Struktur vor; als Kationen erster Art fungieren hier abwechselnd die Ferri- und die Ferro-Ionen[1], als Kationen zweiter Art die großen K^{+1}- und anderen Alkali-Ionen, die aber hier in offenbar gesetzmäßiger Verteilung nur jeden zweiten Lückenraum im Oktaedergerüst besetzen; die Formel folgt daher dem Schema $\infty K[Fe^{+3}Fe^{+2}(CN)_6]$. Die gleichen Verhältnisse trifft man beim *Cupriferricyankalium* $\infty K[Cu^{+2}Fe^{+3}(CN)_6]$ und beim *Rutheniumrot* $\infty K[Ru^{+2}Fe^{+3}(CN)_6]$. Den Extremfall stellt das *Berlinergrün* $\infty [Fe_2^{+3}(CN)_6]$ (oder $\infty [Fe^{+3}(CN)_3]$) dar, bei welchem wie beim oben erwähnten $\infty [ReO_3]$ unter Aufrechterhaltung des Grundgerüstes der Perowskitstruktur die Positionen der Kationen zweiter Art überhaupt nicht besetzt sind[2].

[1] Perowskitstruktur haben ferner Jodate und Zirkoniate; dieselbe Struktur wurde von A. Ferrari und A. Baroni [Rend. R. Acc. Naz. Linc. Roma **6**, 418 (1927)] und von G. Natta und L. Passerini [Gazz. chim. ital. **58**, 472 (1928)] bei Doppelhalogeniden festgestellt: $Cs[CdCl_3]$, $Cs[HgCl_3]$, $Cs[CdBr_3]$, $Cs[HgBr_3]$ und Mischkristalle $Cs[Hg(Cl, Br)_3]$; die hier auftretenden Anionen sind wesentlich größer als die O-Ionen; dementsprechend ist auch die Größe der Kationen der ersten und zweiten Art, um dieselben Koordinationszahlen zu gewährleisten, hinaufgesetzt. Früher schon haben A. E. van Arkel [Physica **5**, 162 (1925)] und V. M. Goldschmidt (Geoch. Vert. Ges. VIII, 1927) bei Doppelfluoriden die Perowskitstruktur festgestellt: $K[MgF_3]$, $K[ZnF_3]$ und $K[NiF_3]$.

[2] Natron-Wolfram-Bronzen von der Zusammensetzung $Na_{0,2}WO_3$ und blauer Farbe kristallisieren nicht mehr kubisch, sondern tetragonal; die Konstitution dieser Bronzen ist in den Einzelheiten noch nicht bekannt.

[3] Zu vergleichen mit dem früher (Abschn. 6) genannten Beispiel Hochcristobalit $\infty [Si_2O_4]$-Hochcarnegieit $\infty Na[SiAlO_4]$!

[1] Es ergeben sich hier andererseits mit Rücksicht darauf, daß die CN-Ionen den Fe^{+3}-Ionen wohl stärker genähert sind als den Fe^{+2}-Ionen, Übergangsbeziehungen zu den Strukturen *komplexer Nitrite* wie z. B. $K_2Pb[Ni(NO_2)_6]$ [A. Ferrari u. C. Colla, Rend. R. Acc. Linc. Roma **11**, 755 (1930) und **14**, 435 (1931)].

[2] Schon in einfachen Verbindungen verhält sich das $(CN)^{-1}$-Ion wie ein Halogenion. Die Strukturen der Cyanide des Natriums, Kaliums und Rubidiums entsprechen denen der Halogenide, also der des Steinsalzes; das Cyancäsium hat Cäsiumchloridstruktur. Die Raumbeanspruchung der Cyanionen ist etwas kleiner als die der Chlorionen; nach G. Natta und L. Passerini [Gazz. chim. Ital. **61**, 191 (1931)] ergeben Cyannatrium und Chlornatrium eine auch bei Zimmertemperatur beständige Mischkristallreihe, die Mischbarkeit des Cyannatriums mit dem Bromnatrium ist auf höhere Temperaturen beschränkt (beträchtliche Differenz im Anionenradius!), und zwischen Cyannatrium und Jodnatrium gibt es überhaupt keine Mischkristalle, ebensowenig wie zwischen Natriumchlorid und Natriumjodid; auch die Strukturen komplexer Cyanide und Chloride sind einander sehr ähnlich; das geht aus den Untersuchungen von H. Brasseur und A. de Rassenfosse über die Strukturen von $Ba[Ni(CN)_4] \cdot 4\,H_2O$ und $Ba[CdCl_4] \cdot 4\,H_2O$ [Z. Kristallogr. **95**, 474 (1937)] hervor.

Die *Hydrosulfide* des Natriums, Kaliums und Rubidiums kristallisieren bei Zimmertemperatur rhomboedrisch; erst bei höheren Temperaturen entsprechen ihre Strukturen exakt den Strukturen der Halogenide; die Raumbeanspruchung des $(SH)^{-1}$-Ions ist ähnlich der des Br-Ions; Cäsiumhydrosulfid hat auch bei Zimmertemperatur Cäsiumchloridstruktur [C. D. West, Z. Kristallogr. **88**, 97 (1934)].

Aus diesem Beispiel geht die nachgeordnete Bedeutung der Kationen zweiter Art für die Konstitution von Verbindungen mit komplexen Polyederverbänden, bei denen als Kationen erster Art (Kernkationen der Polyeder des Radikalverbandes) Kationen von verhältnismäßig geringer Größe und hoher Wertigkeit wirksam sind, deutlich hervor.

Ähnliche Verhältnisse lassen sich bei den ebenfalls sehr wechselnd zusammengesetzten Verbindungen vom Formel- und Aufbautypus des *Romeites* $(Ca, Na)_2Sb_2(O, OH, F)_7$ (Idealformel ∞ (OH, F)CaNa$[Sb_2O_6]$) erkennen, zu welchen Verbindungen nach den Untersuchungen von M. BACCAREDDA [Gazz. chim. Ital. **66**, 539 (1936)] auch die sog. Pyroantimoniate des Calciums, Cadmiums und Bleis zu zählen sind. Die Struktur der Kristalle dieser Gruppe wurde zuerst von H. R. v. GAERTNER (N. Jb. Min. usw. Blgbd. 61 A, 1930, 1) an Hand der vielfältig zusammengesetzten Mineralien der *Pyrochlor*reihe studiert. Diese Mineralien entsprechen der Formel $(Ca, Na, Pb, Ce$ usw., $Th, U)_2$, $(Ti, Nb, Ta, Fe)_2(O, OH, F)_7$; die Beziehungen zu den Antimoniaten des Romeittypus gehen aus dem zu Anfang dieses Abschnittes Gesagten (s. oben) hervor; sie wurden vom Berichterstatter in Z. Kristallogr. [73, 159 (1930)] sowie zusammen mit der Frage der Aufteilung der Kationen auf die Gruppen der ersten und zweiten Art in Chemie der Erde [7, 56 (1932)] erörtert, in welchen Arbeiten besonders auch die natürlichen Mischkristalle mit gegenseitiger Vertretung von Ti^{+4} und Sb^{+5} behandelt sind, deren Existenz klar erweist, von welch untergeordneter Bedeutung für die Konstitution eines derartigen anorganischen Stoffes die Art und Eigenschaften der Atome sind, wenn nur ihre Raumbeanspruchung im Kristallgitter nahe genug vergleichbar ist.

Die Struktur aller dieser Verbindungen ist wieder durch einen hochsymmetrischen dreidimensionalen Verband von $[(Ti^{+4}, Nb^{+5}, Ta^{+5}, Sb^{+5}, Fe^{+3})O_6]$-Oktaedern gekennzeichnet; die Oktaeder sind wieder über jedes O-Ion mit je 6 Nachbaroktaedern verbunden, so daß auch hier der Oktaederverband die Formel ∞ [(Ti usw.)O_3] bzw. ∞ [(Ti usw.)$_2O_6$] erhält. Räumlich sind aber die Oktaeder anders als bei den Perowskiten miteinander verbunden, nämlich so, daß für den Einbau weiterer Gitterbestandteile (Kationen und Anionen zweiter Art) eine größere Anzahl von Lückenräumen als bei den Perowskiten zur Verfügung steht, die mehr oder weniger vollständig von den Kationen zweiter Art (Ca usw.), von weiteren Anionen (Anionen zweiter Art, bei den Mineralien überwiegend $(OH)^{-1}$ und F^{-1}; sie sind nur an die Kationen der zweiten Art gebunden!) und da und dort wohl auch durch H_2O-Molekeln besetzt sind. Den Kationen zweiter Art sind jeweils 6 Anionen erster Art und 2 zweiter Art zugeordnet. Auf Grund des eben geschilderten Aufbaues ist auch für die künstlich dargestellten Antimoniate dieser Gruppe die meist gebrauchte Pyroformel $Ca_2Sb_2O_7$ zu verwerfen und durch die Formel $\infty OCa_2[Sb_2O_6]$ zu ersetzen.

Die in der Natur in der Oxydationszone von Erzlagerstätten mit Blei- und Antimonführung häufig anzutreffenden gelben, erdigen, bis in die letzte Zeit hinein als amorph angesehenen, wasserhaltigen Calcium-Antimonocker und Blei-Antimonocker sind nach G. NATTA und M. BACCAREDDA [Rend. R. Acc. Naz. Linc. Roma 15, 389 (1932) und Z. Kristallogr. 85, 271 (1932)] feinkristallin und besitzen dieselbe Struktur. Bei ihnen treten die Kationen zweiter Art an Menge gegenüber den Antimonionen stark zurück, was mit NATTA und BACCAREDDA dahin zu erklären ist, daß hier das Antimon teilweise in dreiwertiger Form und damit mit wesentlich größerer Raumbeanspruchung als der des fünfwertigen Antimons vorhanden ist; Sb^{+3} kann daher nicht die Rolle der Kernkationen der Polyeder des Oktaederverbandes übernehmen, sondern tritt offenbar in die Positionen der Kationen zweiter Art ein, denen es in der Raumbeanspruchung nahekommt. Zu dieser Schlußfolgerung berechtigt die ebenfalls von NATTA und BACCAREDDA (l. c.) in Überprüfung älterer diesbezüglicher Angaben von U. DEHLINGER [Z. Kristallogr. **66**, 108 (1927) — Z. anorg. u. allg. Chem. **165**, 41 (1927)] über die Struktur der höheren Antimonoxyde Sb_2O_4, Sb_6O_{13} und Sb_2O_5 angestellten röntgenographischen Untersuchungen. Nach NATTA und BACCAREDDA entspricht auch die Struktur aller dieser Antimonoxyde trotz der wechselnden und abweichenden Formel grundsätzlich noch der des *Romeites* usw. Die Rolle der Kationen zweiter Art übernimmt dabei fallweise das Antimon in dreiwertiger Form. Am leichtesten lassen sich diese Verhältnisse beim Antimontetroxyd übersehen. Die Formel dieser Verbindung ist auf Grund ihrer Struktur $\infty O_3Sb_2^{+3}[Sb_2^{+5}O_6]$ in Anlehnung an die Romeitformel zu schreiben. Der Unterschied besteht nur noch darin, daß die Zahl der Anionen zweiter Art, die hier nur O^{-2}-Ionen sind, wegen des Ersatzes von Ca^{+2} durch Sb^{+3} verdoppelt sein muß. Diese zusätzlichen Anionen zweiter Art finden ebenfalls noch in entsprechenden Lücken des Oktaederverbandes Platz. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Sb_2O_5, das im wasserfreien Zustand nicht beständig ist; hier sind nach NATTA und BACCAREDDA [Gazz. chim. Ital. **66**, 308 (1936)] — und diese Auffassung wird durch den unerwartet niedrigen Dichtewert dieser Verbindung stark gestützt — die Positionen der Kationen und Anionen zweiter Art überhaupt nicht besetzt. Im kristallisierten Anteil dieser Substanz ist das $\infty [Sb_2O_6]^{-2}$-Oktaedergerüst der Antimoniate durch ein abgesättigtes Oktaedergerüst von der Zusammensetzung $\infty [Sb_2O_5 \cdot H_2O]$ ersetzt, welches bei Entwässerung zerfallen muß.

10. Wie schon aus den eben behandelten Beispielen hervorgeht, war es für den Mineralogen, der Gelegenheit hatte, die wechselnde chemische Zusammensetzung gleichgebauter Kristallarten an der Fülle der kristallisierten Mineralien zu studieren, seit Jahren eine feststehende Tatsache, die durch die Herausarbeitung der kristallchemischen Grundgesetze auch schon richtig gedeutet werden konnte, daß sich in den Kristallgittern gegenseitig nicht nur Ionen annähernd gleicher Raumbeanspruchung bei gleicher Wertigkeit gegenseitig ersetzen können, sondern daß sich bei Schaffung eines entsprechenden Valenzausgleiches an anderen Stellen des Kristallgitters auch Ionen verschiedener Wertigkeit bei genügend ähnlicher Raumbeanspruchung gegenseitig ersetzen können; z. B. Ca^{+2}—Na^{+1}—Ce^{+3}—Th^{+4} oder Mg^{+2}—Al^{+3}—Li^{+1}—Ti^{+4} oder Si^{+3}—Al^{+3} oder Ti^{+4}—Sb^{+5}—Nb^{+5} usw. Vielfach versuchte man wohl, diese verschiedenartigen Gitterbestandteile zu verschiedenen „Teilmolekülen" zusammenzufassen, um so die Zusammensetzung der einzelnen natürlichen Kristallarten durch Annahme von Mischungen sog. einfacher Teilmoleküle deuten zu können. Wie Berichterstatter in Z. Kristallogr. **71**, 226 (1929) auseinandergesetzt hat, empfiehlt sich aber dieses Vorgehen nicht, da die einzelnen Bestandteile mit gleichem Recht auf verschiedene Weise zu Teilmolekülen zusammengefaßt werden können, diese also keine reale Bedeutung haben und zudem oft in reiner Form zumindest in der entsprechenden Bauform nicht

bekannt sind. Berichterstatter schlug dafür vor [Z. Kristallogr. **70**, 211 (1929)], für die verschiedenen Kristallarten einfache Summenformeln zu verwenden, in welchen jene Gitterbestandteile, die sich in den Kristallgittern ohne Rücksicht auf die chemische Wertigkeit bei annähernd gleicher Raumbeanspruchung gegenseitig ersetzen, unter je einem gemeinsamen Symbol[1] zusammenzufassen sind (*allgemeine Summenformel*); diese Summenformeln, die erst bei Zufügung der Koordinationszahlen auch Aussagen über die Konstitution der Kristallarten machen wollen, können beliebig erweitert geschrieben werden, so daß die Möglichkeit besteht, in ihrem Rahmen für das einzelne Vorkommen der betreffenden Kristallart das Vertretungsverhältnis kristallchemisch gleichwertiger Gitterbestandteile in der gewünschten Genauigkeit anzugeben (*spezielle Summenformel*).

Gerade die häufig zu machende Beobachtung, daß in vielen komplizierter aufgebauten Mineralien sich offenbar Mg^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+2}, Fe^{+3} usw. gegenseitig weitgehend ersetzen, wurde für den Berichterstatter (Zbl. Min. A **1930**, 194) zum Anlaß, die Frage aufzuwerfen, ob es denn überhaupt berechtigt sei, die Formel des *Gemeinen Spinells* in der üblichen Form $MgAl_2O_4$ zu schreiben oder ob es nicht eigentlich besser wäre, wenn man mit Rücksicht auf die sonstigen Erfahrungen über die weitgehende gegenseitige Vertretbarkeit von Mg^{+2} und Al^{+3} die Formel vorsichtiger $(Mg_1\,Al_2)O_4$ schriebe; dadurch würde angedeutet, daß von den beiden Kationenpositionen des Spinellgitters (die eine, auf welche ein Drittel der Kationen entfallen, mit 4-Koordination; die andere, mit 2 Dritteln der Kationen, mit 6-Koordination) die erste nicht gerade von den Mg-Ionen und die andere nicht gerade von den Al-Ionen besetzt sein muß, sondern daß wechselseitige Vertretung möglich ist. Auf Grund eingehender Untersuchungen an geeigneten Gliedern der ausgedehnten Spinellreihe, z. B. an den Spinellen $MgGa_2O_4$ und $MgFe_2O_4$ folgerten Tom. F. W. Barth und E. Posnjak [J. Wash. Acad. Sci. **21**, 255 (1931) und Z. Kristallogr. **82**, 325 (1932)], daß tatsächlich bei vielen Gliedern der Spinellreihe eine Kationenverteilung nach der üblichen Formel $Mg^{[4]}Fe_2^{[6]}O_4$ nicht in Frage kommt, sondern daß sich hier in der Position der Kationen mit 4-Koordination die Hälfte der Fe^{+3}-Ionen, in der Kationenposition mit 6-Koordination die andere Hälfte der Fe^{+3}-Ionen und die Mg^{+2}-Ionen befinden; die Formel dieses Spinells wäre demnach zu schreiben $Fe^{[4]}(MgFe)^{[6]}O_4$[1]. Berichterstatter neigt auf Grund seiner Untersuchungen über den Spinell $MgGa_2O_4$ [Z. Kristallogr. **82**, 348 (1932)] mehr der Auffassung zu, daß in solchen Fällen überhaupt keine Regelung in der Kationenverteilung vorliegt, sondern daß man höchstens davon sprechen kann, daß eine gewisse Bevorzugung im Sinne der von Barth und Posnjak angenommenen Regelung der Kationenverteilung vorliegt; er würde dementsprechend die Formelschreibung $(MgGa_2)O_4$ vorziehen. In anderen Fällen, besonders bei den Tonerdespinellen, bei denen die Unterschiede im Ionenradius der beiden Kationenarten etwas größer sind, sind nach Barth und Posnjak die Kationen der idealen Spinellformel entsprechend verteilt, z. B. beim Spinell $Fe^{[4]}Al_2^{[6]}O_4$, so daß hier die Al^{+3}-Ionen ausschließlich die Positionen mit 6-Koordination, die Fe^{+2}-Ionen ausschließlich die Positionen mit 4-Koordination einnehmen.

Lange bekannt ist [vgl. z. B. F. Rinne, N. Jb. Min. Blgbd. **58**, 43 (1928)], daß zwischen dem gewöhnlichen Spinell $MgAl_2O_4$ und der Tonerde Al_2O_3 weitgehende Mischkristallbildung statthat; diese Mischkristallbildung trotz verschiedener Formel der beiden Komponenten ist dahin zu erklären, daß das Sauerstoffgerüst (eine annähernd kubisch dichteste Anionenpackung) der Spinellstruktur in den Mischkristallen einheitlich weiterbesteht, daß aber die Kationenpositionen des Spinellgitters nicht mehr vollständig besetzt sind; die Formel der Mischkristalle ist $(Mg, Al)_xO_4$, wobei x etwas kleiner als 3 ist. Man vgl. dazu das weiter unten über die Struktur von γ-Al_2O_3 ausgeführte[2].

Eine bemerkenswerte Erweiterung haben diese Vorstellungen über die wechselnde Besetzung der Kationenpositionen im Spinellgitter durch die Untersuchungen von E. Kordes [Z. Kristallogr. **91**, 193 (1935)] erfahren. Nach ihm hat auch die Verbindung $LiAl_5O_8$, abzuleiten aus $Mg_2Al_4O_8$ durch Ersatz von 2 Mg^{+2} durch 1 Al^{+3} und 1 Li^{+1}, Spinellstruktur; sie bildet zudem mit $MgAl_2O_4$ eine geschlossene Reihe von Mischkristallen von der Zusammensetzung $(Mg, Al, Li)_3O_4$.

Die etwas weiter oben erwähnte Feststellung einer weitgehenden Mischkristallbildung zwischen dem Spinell $MgAl_2O_4$ und dem formelverschiedenen Aluminiumoxyd Al_2O_3, dessen bei gewöhnlicher Temperatur stabile Modifikation, der *Korund*, hexagonal kristallisiert (die Struktur ruht hier auf einer hexagonal dichtesten Anionenpackung) findet ihre Ergänzung darin, daß man, wie schon lange bekannt [vgl. z. B. V. M. Goldschmidt u. Mitarb., Geoch. Vert. Ges. V, 24 (1925)], das Aluminiumoxyd in einer kubischen Form erhalten kann, welche eine spinellähnliche Struktur besitzt; es ist dies die sog. γ-Tonerde. Ebenso kennt man auch vom Ferrioxyd, dessen bei gewöhnlicher Temperatur

[1] Im Gegensatz zu dem früher befolgten Vorgehen, wobei man immer bestrebt war, Ionen gleicher Wertigkeit unter dasselbe Symbol (meist $\overset{I}{R}$, $\overset{II}{R}$, $\overset{III}{R}$ usw.) zusammenzufassen, in der Meinung, daß Ionen gleicher Wertigkeit auch kristallchemisch nahe miteinander verwandt sein müßten. Berichterstatter schlug vor, in den allgemeinen Summenformeln für kristallchemisch gleichwertige Kationen von der Größe des Si^{+4}-Ions das Symbol z zu verwenden (meist tetraedrische 4-Koordination), für die ein- bis vierwertigen Kationen von der Größe des Mg^{+2}-Ions das Symbol Y; für die höherwertigen (vier- bis sechswertigen) Kationen derselben Größe das Symbol Z (in beiden Fällen meist oktaedrische 6-Koordination), für Kationen von der Größe des Ca^{+2}-Ions (meist höhere Koordinationszahlen) das Symbol X usw. Grundsätzlich ist heute dieses Vorgehen allgemein anerkannt, jedoch besteht leider im Gebrauch der Symbole noch keine Einheitlichkeit. Man könnte auch daran denken, Symbole wie $R^{[8]}$, $R^{[6]}$, $R^{[4]}$ usw. zu verwenden, um damit die jeweiligen Koordinationszahlen anzudeuten.

[1] Barth und Posnjak haben für die an sich schon lange bekannte Tatsache, daß sich verschiedenartige Ionen in den Kristallgittern gegenseitig ersetzen können, in den eben genannten Arbeiten die Bezeichnung „Structures with variate atom equipoints" eingeführt.

[2] Die sog. β-Tonerde, deren Zusammensetzung sich der Formel $Na_2O \cdot 11\,Al_2O_3$ nähert, kristallisiert zwar wie α-Tonerde (Korund) hexagonal; die Struktur weist aber mehrlagige Schichten mit kubisch dichtester Anionenpackung parallel zur Basisfläche auf, die spinellähnlich aufgebaut sind und durch die Na- und zusätzliche O-Ionen miteinander verbunden sind [W. L. Bragg, C. Gottfried u. J. West, Z. Kristallogr. **77**, 255 (1931); C. A. Beevers u. M. A. S. Ross, Z. Kristallogr. **97**, 59 (1937)].

stabile Modifikation mit dem Korund isomorph ist, eine ferromagnetische kubische Modifikation γ-Fe_2O_3, welche ebenfalls trotz der abweichenden Summenformel spinellähnliche Struktur haben muß und die man z. B. durch vorsichtiges Erhitzen von Ferriferrooxyd $\overset{II}{Fe}\overset{III}{Fe_2}O_4$ (*Magnetit* mit Spinellstruktur) erhalten kann [O. Baudisch u. L. Welo, Naturwiss. **13**, 749 (1925)]. In beiden Fällen nahm man anfänglich an, daß die Beziehungen zwischen der Spinellstruktur $\overset{II}{Fe}\overset{III}{Fe_2}O_4$ (z. B. des Magnetites) und der Struktur von γ-Al_2O_3 und γ-Fe_2O_3 darin bestehen, daß in beiden Strukturen die Kationenzahl und -anordnung dieselbe ist und daß die bei den γ-Formen zusätzlichen Anionen noch irgendwie in Lücken der (ohnehin schon recht dicht gepackten!) Spinellstruktur Platz finden; diese Auffassung wurde noch dadurch gestützt, daß J. Thewlis [Philosophic. Mag. **12**, 1089 (1931)] auf Grund einer eingehenden Untersuchung der Struktur von γ-Fe_2O_3 die Lage der zusätzlichen O-Ionen festlegen zu können glaubte. Schon anläßlich der Besprechung dieser Arbeit im N. Jb. f. Min. usw. A **1932**, 271 wie auch bei anderen Gelegenheiten glaubte Berichterstatter darauf hinweisen zu müssen, daß trotzdem die vorgeschlagene Deutung nicht als endgültig betrachtet werden könne, weil die Raumverhältnisse im Spinellgitter eigentlich den Einbau weiterer O-Ionen nicht gestatteten; es sei wahrscheinlicher, daß der Sauerstoffüberschuß gegenüber der Spinellform durch unvollständige Besetzung der Kationenpositionen zu erklären sei. Tatsächlich wurde nun vor kurzem gleichzeitig und unabhängig voneinander von 3 Stellen her [G. Hägg u. G. Sederholm, Z. physik. Chem. B **29**, 88 (1935) — G. Hägg, Z. physik. Chem. B **29**, 95 (1935) — E. Kordes, Z. Kristallogr. **91**, 199 u. 212 (1935) und E. J. W. Verwey, Z. Kristallogr. **91**, 317 (1935)] der Nachweis geführt, daß sowohl in den Strukturen der beiden γ-Formen wie in jenen der Mischkristalle mit dem normalen Spinell die Anionenanordnung der Idealspinelle voll übernommen ist, während die Kationenpositionen unvollständig besetzt sind; bei den γ-Formen entfallen auf 96 Anionen statt der 72 Kationen des Idealspinells nur 64 Kationen. Damit ist wieder ein Beispiel dafür gegeben, daß die mehr weniger unvollständige Kationenbesetzung für den Kristallbau von geringerer Bedeutung ist als die vollständige Erhaltung der Anionengruppierung. E. Kordes legte in diesem Zusammenhang dar, daß ein geringer Li_2O-Zusatz (welcher im Sinne einer Erhöhung der Kationenzahl wirkt) die Beständigkeit der γ-Tonerde wesentlich fördert; ebenso ist γ-Tonerde in guten oktaedrischen Kriställchen gerade aus Li_2O-haltigen Silikatschmelzen zu erhalten [nach den Untersuchungen von H. Bl. Barlett, J. amer. ceram. Soc. **15**, 361 (1932)].

In ähnlichen Fällen wie beim Spinell kann man nicht gut zwischen Kationen erster und zweiter Art unterscheiden, dementsprechend auch nicht von bestimmten Kation-Anion-Verbänden als Strukturträgern sprechen; in allen diesen Fällen sind für das Bestehen der Struktur in erster Linie die im Verhältnis zu den meisten Kationen großen Anionen, die gewöhnlich in Form einer dichtesten Kugelpackung angeordnet sind, allein von Bedeutung. So bilden im Spinellgitter die Anionen eine annähernd dichteste kubische Kugelpackung, in deren tetraedrische und oktaedrische Lücken die verhältnismäßig kleinen Kationen eingestreut sind. — Grundsätzlich ähnliche Verhältnisse wie zwischen Spinell und γ-Al_2O_3 bestehen nach J. A. A. Ketelaar [Z. Kristallogr. **87**, 136 (1934)] zwischen der kubischen Form des Silberjodides AgJ und den Hochtemperaturformen der Doppeljodide Ag_2HgJ_4 (rote Modifikation) und Cu_2HgJ_4 (braune Modifikation). Hier bilden die im Vergleich zu den O-Ionen sehr großen Jod-Ionen eine kubisch dichteste Kugelpackung, in deren tetraedrische Lücken die Ag-Ionen bzw. die Ag- (Cu-) und Hg-Ionen eingefügt sind. Bei AgJ sind die Kationen im Gitter regelmäßig verteilt, so daß jedem Jod-Ion *vier* Ag-Ionen tetraedrisch zugeordnet sind. Bei Ag_2HgJ_4 und Cu_2HgJ_4 sind dieselben Kationenpositionen in der dichtesten Jodpackung nur zu $^3/_4$ besetzt, so daß durchschnittlich jedem J-Ion nur mehr *drei* Kationen zugeordnet sind. Bei den bei Zimmertemperatur (bis 50° bzw. bis 70°) stabilen Formen von Ag_2HgJ_4 (gelbe Modifikation) und Cu_2HgJ_4 (rote Modifikation) liegt nach J. A. A. Ketelaar [Z. Kristallogr. **80**, 190 (1931)] eine sehr ähnliche Struktur vor. Nur haben hier infolge des bedeutenden Unterschiedes in der Raumbeanspruchung von Ag^{+1} und Cu^{+1} einerseits und von Hg^{+2} andererseits die Kationen eine gesetzmäßige Verteilung innerhalb der dichtesten Anionenpackung gefunden; hier sind jedem Jod-Ion 2 Ag- (Cu-) Ionen und 1 Hg-Ion zugeordnet; gleichzeitig erscheint damit die Struktur schwach tetragonal deformiert.

In diesem Zusammenhang sei auf die Untersuchungen von E. Posnjak und Tom. F. W. Barth [Physic. Rev. **38**, 2234 (1931)] über die Struktur des Lithiumferrites $Li_2O \cdot Fe_2O_3$ verwiesen; zumindest die kubische (isotrope) Hochtemperaturform hat dieselbe Struktur wie das Steinsalz NaCl; das bedeutet, daß sich die Kationen Li^{+1} und Fe^{+3} regellos über die Natriumpositionen des Steinsalzgitters verteilen und daß die Formel $(LiFe)O_2$ zu schreiben ist. Ähnliche Verhältnisse hat E. Kordes [Fortschr. Min. usw. **18**, 27 (1933) und Z. Kristallogr. A **92**, 139 (1935)] für die Verbindung $Li_2O \cdot TiO_2$ nachgewiesen; hier verteilen sich sogar ein- und vierwertige Kationen ähnlicher Raumbeanspruchung regellos über die strukturell gleichwertigen Kationenpositionen des Steinsalzgitters. E. Kordes hat weiterhin gezeigt, daß diese Verbindung $(Li_2Ti)O_3$ vollständig mit MgO (welche Verbindung selbst ebenfalls Steinsalzstruktur besitzt) und mit $(LiFe)O_2$ mischbar ist: Die Art und Wertigkeit der Kationen ist also bei diesen Verbindungen und bei den Mischkristallen (Li, Mg, Fe, Ti)O mit Steinsalzstruktur bei ähnlicher Raumbeanspruchung für die Konstitution weitgehend belanglos; damit wurden auch für solche ungemein einfach gebaute Strukturen dieselben Erfahrungen gewonnen, die es vor der Herausarbeitung der Gesetze der Kristallchemie und damit der Konstitution großer Gruppen anorganischer Körper so schwer machten, für die oft überaus mannigfaltig zusammengesetzten Mineralien eines und desselben Aufbautypus auch nur eine einheitliche Summenformel aufzustellen.

11. Viel beachtet wurde in den letzten Jahren auch das kristallchemische Verhalten des dreiwertigen B-Ions, welches wesentlich kleiner als das Si^{+4}-Ion ist und dementsprechend eine starke Tendenz besitzt, sich mit nur 3 Sauerstoffionen, welche die Eckpunkte eines gleichseitigen Dreieckes einnehmen, zu umgeben. Die Festlegung der genauen Lage der B^{+3}-Ionen stößt in vielen Fällen auf beträchtliche Schwierigkeiten, weil das Streuvermögen der B^{+3}-Ionen für Röntgenstrahlen sehr gering ist. Die neutralen Borate der dreiwertigen Metalle sind, soweit bekannt, mit den Karbonaten der zweiwertigen Metalle und den Nitraten der einwertigen Metalle isomorph; in diesen Verbindungen ist es klar,

daß das Boration wie das Karbonation und das Nitration die Gestalt eines gleichseitigen Dreieckes mit dem B-Ion im Schwerpunkt hat. So zeigten V. M. GOLDSCHMIDT und H. HAUPTMANN (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1932**, 53), daß die Verbindungen $In[BO_3]$, $Y[BO_3]$ und $Sc[BO_3]$ mit den hexagonal-skalenoedrischen Karbonaten und Nitraten ($Ca[CO_3]$ als *Calcit*[1], $Mg[CO_3]$, $Na[NO_3]$ usw.) isomorph sind, dagegen die Borate der größeren dreiwertigen Kationen ($La[BO_3]$) mit den rhombischen Karbonaten und Nitraten der ebenfalls größeren zwei- bzw. einwertigen Metalle ($Ca[CO_3]$ als *Aragonit*[1], $Pb[CO_3]$, $Sr[CO_3]$, $Ba[CO_3]$, $K[NO_3]$ usw.); ebenso ist nach W. H. ZACHARIASEN [Z. Kristallogr. **76**, 289 (1931)] das Doppelborat *Nordenskjöldin* $CaSn[BO_3]_2$, welches hexagonal-rhomboedrisch kristallisiert, mit dem entsprechenden Doppelkarbonat, dem *Dolomit* $CaMg[CO_3]_2$, isomorph.

Im basischen Berylliumborat *Hambergit* $(OH)Be_2[BO_3]$ liegen nach W. H. ZACHARIASEN [Z. Kristallogr. **76**, 289 (1931)] ebenfalls selbständige, ebene BO_3-Gruppen vor, während die Be-Ionen als Kationen zweiter Art tetraedrisch von je 3 Sauerstoffionen und 1 (OH)-Ion umgeben sind; dabei ist jedes O-Ion zwei Be^{+2}- und einem B^{+3}-Ion zugeordnet, jedes (OH)-Ion nur 2 Be^{+2}-Ionen. Auch in der *Borsäure* (*Sassolin*) H_3BO_3 treten nach W. H. ZACHARIASEN [Z. Kristallogr. **88**, 150 (1934)] selbständige BO_3-Gruppen auf, die durch die H-Ionen, welche sich zwischen je 2 benachbarten BO_3-Gruppen angehörige O-Ionen einschieben, miteinander verbunden sind, und zwar wird jedes O-Ion nach zwei, unter 120° gewinkelten Richtungen hin auf diese Weise mit O-Ionen der Nachbar-BO_3-Gruppen verbunden; das Kristallgitter der Borsäure ist, der schuppigen Ausbildung der Kristalle entsprechend, ein ausgesprochenes Schichtgitter (Fig. 14), dessen Schichten wie beim Graphit nur aus einer einzigen Atomlage bestehen[2].

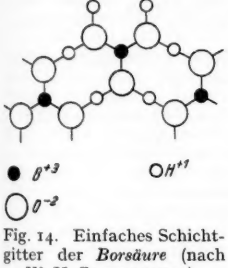


Fig. 14. Einfaches Schichtgitter der *Borsäure* (nach W. H. ZACHARIASEN).

Verhältnisse, die den SiO_4-Tetraederketten der Pyroxene (Formel $\infty[SiO_3]$) vergleichbar sind, konnten W. H. ZACHARIASEN und G. E. ZIEGLER [Z. Kristallogr. **83**, 354 (1932)] für das Calciummetaborat $\infty Ca[B_2O_4]$ nachweisen; das Leitelement der Struktur bilden einfache Ketten von BO_3-Dreiecken, in welchen Ketten jedes B-Ion 2 seiner O-Nachbarn mit 2 benachbarten B-Ionen gemeinsam hat, woraus sich für die ganze unendliche Kette die Formel $\infty[BO_2]$ bzw. $\infty[B_2O_4]$ ergibt (Fig. 15). Diese $\infty[BO_2]$-Ketten werden durch die Ca-Ionen mit räumlicher 8-Koordination aneinandergeschlossen.

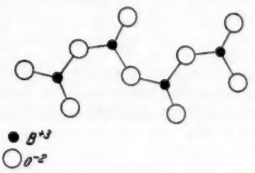


Fig. 15. Ausschnitt aus einer $\infty[BO_2]^{-1}$-Kette (nach W. H. ZACHARIASEN und G. E. ZIEGLER).

Nach einer von C. DUNBAR und F. MACHATSCHKI durchgeführten Strukturbestimmung [Z. Kristallogr. **76**, 133 (1931)] tritt in dem einzigen Borosilikat, dessen Strukturbestimmung bisher versucht wurde, im *Danburit* $CaB_2Si_2O_8$, das B^{+3}-Ion mit tetraedrischer 4-Koordination auf, so daß man dieses Silikat in Angleichung an die entsprechenden Alumosilikate (vgl. Abschn. 6) als Silikat mit dreidimensionalem Gerüst von SiO_4- und BO_4-Tetraedern, also nach der Formel $\infty Ca[B_2Si_2O_8]$ (ähnlich dem *Anorthit* $\infty Ca[Al_2Si_2O_8]$) darstellen könnte; tatsächlich bestehen gewisse Ähnlichkeiten zwischen den Strukturen des Anorthites (triklin) und Danburites (rhombisch). Beim Danburit sind immer 2 SiO_4-Tetraeder zu Si_2O_7-Gruppen gekoppelt und ebenso wären auch je 2 BO_4-Tetraeder zu B_2O_7-Gruppen verbunden; da aber wegen des geringen Streuvermögens der B-Ionen eine exakte Festlegung ihrer Gitterlagen nur schwer eindeutig durchzuführen ist, muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß auch hier den B-Ionen nur 3 O-Ionen zugeordnet sind (was einem Einsinken der B-Ionen in je eine Fläche der obengenannten BO_4-Tetraeder gleichkommen würde); im letzteren Falle würde es sich um überall mit den Si_2O_7-Gruppen verbundene B_2O_5-Gruppen handeln, die aus 2 über *ein* gemeinsames Sauerstoffion vereinigten BO_3-Dreiecken bestehen. Es sei in diesem Zusammenhang noch einmal darauf verwiesen (vgl. Abschn. 8), daß auch beim Borphosphat BPO_4 und Borarsenat $BAsO_4$ eine vollständige Isomorphie mit der Cristobalitform von SiO_2 nicht vorliegt!

12. Der oben gezogene Vergleich zwischen Boraten, Nitraten und Karbonaten läßt einen Überblick über den Bau der $[XO_3]$-Gruppen in den Kristallen wünschenswert erscheinen; ein solcher ist der Zusammenstellung von W. H. ZACHARIASEN in J. amer. chem. Soc. **53**, 2123 (1931) zu entnehmen. Die $[XO_3]$-Gruppen sind danach entweder eben oder flachpyramidal gebaut (alle Zahlenangaben in ÅE.):

1. Ebene Gruppen ($h = 0$)[1].

	Abstand O—O	Abstand X—O
$[BO_3]^{-3}$	2,35	1,35
$[CO_3]^{-2}$	2,13	1,23
$[NO_3]^{-1}$	2,11	1,22

2. Flachpyramidale Gruppen (Fig. 18b). Abstände und Überhöhung entsprechen grundsätzlich tetra-

[1] Ca^{++} hat Übergangsgröße!

[2] W. H. ZACHARIASEN nimmt im Sinne der Figur an, daß die H-Ionen jeweils gerade in der Mitte zwischen 2 O-Ionen liegen. Nach J. D. BERNAL und H. D. MEGAW [Proc. roy. Soc. Lond. A **151**, 405 (1935)] sprechen die O—O-Abstände zwischen den BO_3-Gruppen (2,71 Å) eher dafür, daß Hydroxylbindung zwischen den $B(OH)_3$-Molekülen vorliegt, wobei dann die H-Ionen aus ihrer Mittellage immer in Richtung nach einem O-Ion verschoben wären (vgl. Fußnote 1, Abschn. 7). Aus einem zweidimensionalen Koordinationsgitter ginge damit das Borsäuregitter in ein Schichtgitter von $B(OH)_3$-Molekülen über, was der Flüchtigkeit der Borsäure sehr gut entsprechen würde.

[1] h = Höhe der $[XO_3]$-Pyramide = Erhebung des Kernkations über der Ebene der O-Ionen.

edrischer Koordination, die durch Wegfall eines O-Ions auf 3-Koordination reduziert ist.

	Abstand O—O	Abstand X—O	h[1]
$[ClO_3]^{-1}$	2,38	1,48	0,49
$[SO_3]^{-2}$	2,24	1,39	0,51
$[BrO_3]^{-1}$	2,76[2]	1,68[2]	0,56
$[AsO_3]^{-3}$	3,28	2,01	0,67
$[SbO_3]^{-3}$	3,62	2,22	0,74

Im allgemeinen gilt, daß die $[XO_3]$-Gruppen eben gebaut sind, wenn die Gesamtzahl der Valenzelektronen in ihnen 3×8 beträgt, dagegen pyramidal, wenn diese Zahl $3 \times 8 + 2$ ist.

13. Im Anschluß an die Erwähnung des flachpyramidalen Baues der *Sulfit*-Gruppe $[SO_3]^{-2}$, festgestellt am Natriumsulfit $Na_2[SO_3]$ durch W. H. ZACHARIASEN und H. E. BUCKLEY [Physic. Rev. **37**, 1295 (1931)], sei noch des Baues zusammengesetzter Schwefelsauerstoffradikalgruppen gedacht, über den wir durch eine Reihe von Arbeiten, besonders von W. H. ZACHARIASEN und seinen Mitarbeitern, unterrichtet sind.

Das Sulfation $[SO_4]^{-2}$ ist tetraedrisch gebaut wie die Ionen $[SiO_4]^{-4}$, $[PO_4]^{-3}$, $[AsO_4]^{-3}$, $[MnO_4]^{-1}$, $[ClO_4]^{-1}$ usw. (Fig. 18a). Die *Dithionat*-Gruppe $[S_2O_6]^{-2}$ besteht nach G. HÄGG [Z. physik. Chem. B **18**, 327 (1932)] aus zwei über die beiden Schwefelatome vereinigten Sulfitgruppen. Die *Pyrosulfit*-Gruppe $[S_2O_5]^{-2}$ erscheint nach W. H. ZACHARIASEN [Physic. Rev. **40**, 923 (1932)] aufgebaut aus einer flachpyramidalen Sulfitgruppe und einem gewinkelten Schwefeldioxydmolekül, die wieder über die beiden Schwefelatome homöopolar miteinander verbunden sind; sie kann auch als Dithionatgruppe, welcher 1 Sauerstoffatom fehlt, aufgefaßt werden (Fig. 16). Im *Trithionat*-Ion $[S_3O_6]^{-2}$ sind nach

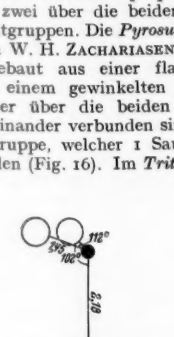


Fig. 16. Bau der Pyrosulfitgruppe (nach W. H. ZACHARIASEN).

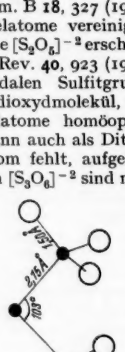


Fig. 17. Bau des Trithionations (nach W. H. ZACHARIASEN).

W. H. ZACHARIASEN [Z. Kristallogr. **89**, 529 (1934)] die 3 Schwefelatome zu unter 103° gewinkelten Gruppen mit dem homöopolaren S—S-Abstand von 2,15 Å gekoppelt; die O-Ionen umgeben zusammen mit dem zentralen Schwefelatom jedes der beiden Endschwefelatome tetraedrisch, mit anderen Worten: es handelt sich um 2 tetraedrische $[SO_3S]$-Gruppen, die über das die Tetraederspitze bildende Schwefelatom miteinander verbunden sind (Fig. 17). Das *Persulfat*-Ion $[S_2O_8]^{-2}$ besteht nach W. H. ZACHARIASEN und R. C. L. MOONEY [Z. Kristallogr. **88**, 63 (1934)] aus 2 tetraedrischen SO_4-Gruppen, die durch 2 einander stark genäherte O-Atome (Abstand O—O = 1,46 Å) homöopolar miteinander verbunden sind (Fig. 18c).

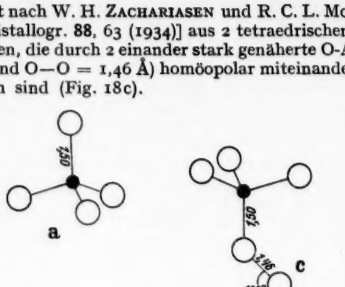
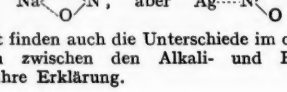


Fig. 18. a) Sulfation; b) Sulfit- (Chlorat-, Bromatusw.) -Ion; c) Persulfation (nach W. H. ZACHARIASEN und R. C. L. MOONEY).

Die *Hypophosphit*-Gruppe $[PO_2H_2]^{-1}$ ist nach einer Strukturbestimmung von W. H. ZACHARIASEN und R. C. L. MOONEY [J. chem. phys. **2**, 34 (1934)] am Ammoniumhypophosphit $(NH_4)H_2PO_2$ verzerrt tetraedrisch gebaut. Jedem P-Ion sind 2 O und 2 H zugeordnet.

Zwei Untersuchungen von G. E. ZIEGLER [Natriumnitrit $NaNO_2$, Physic. Rev. **38**, 1040 (1931) und Kaliumnitrit KNO_2, Z. Kristallogr. **94**, 491 (1936)] unterrichten uns über den Bau des *Nitrit*-Ions $[NO_2]^{-1}$; die Gruppe ist mit einem N—O-Abstand von 1,14 Å und einem O—O-Abstand von 2,08 Å unter 132° gewinkelt. Ähnlich ist der Bau der als Liganden erster Sphäre in Komplexionen auftretenden NO_2-Gruppen, z. B. im Silberdiamminotetranitrocobaltiat $Ag[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$, über dessen Struktur eine Untersuchung von A. F. WELLS [Z. Kristallogr. **95**, 74 (1936)] berichtet.

Während die Alkalinitrite, wie das eben genannte Natriumnitrit, in Lösungen leicht dissoziierende Verbindungen mit Ionenkoordinationsgittern darstellen, ist dies nach J. A. A. KETELAAR [Z. Kristallogr. **95**, 383 (1937)] beim *Silbernitrit* $AgNO_2$ wesentlich anders. Im ganzen gleicht zwar dessen Struktur besonders hinsichtlich des Baues der NO_2-Gruppen sehr jener des Natriumnitrites. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei diesem ist aber beim Silbernitrit jedem Metallion (ohne Edelgaskonfiguration!) ein N-Atom einer gewinkelten NO_2-Gruppe stärker genähert als irgendein Sauerstoffatom, wobei sich zwischen den beiden Nachbarn offenbar homöopolare Bindungseinflüsse geltend machen. Würde man daher trotz des Vorhandenseins von Koordinationsgittern in beiden Fällen für die kleinste Einheit eine Konstitutionsformel schreiben wollen, so müßte dies in folgender Weise geschehen:



Damit finden auch die Unterschiede im chemischen Verhalten zwischen den Alkali- und Edelmetallnitriten ihre Erklärung.

[1] Siehe Fußnote 1 auf S. 91, rechte Spalte.

[2] Nach den Angaben von W. H. ZACHARIASEN (Skr. Norske Vid.-Ak. Oslo, I., Mat.-Naturw. Kl., **1928**, Nr 4, 90) über die Struktur von *Kaliumbromat* $KBrO_3$. Für *Zinkbromathexahydrat* $[Zn(H_2O)_6](BrO_3)_2$ fanden S. H. YÜ und C. A. BEEVERS [Z. Kristallogr. **95**, 426 (1937)] innerhalb der pyramidalen BrO_3-Gruppen wesentlich kleinere Abstände: Br—O = 1,54 Å, O—O = 2,43 Å.

Nach einer Strukturuntersuchung von G. R. Levi und A. Scherillo [Z. Kristallogr. **76**, 431 (1930)] am *Ammoniumchlorit* $NH_4[ClO_2]$ sind auch die Chloritgruppen $[ClO_2]^{-1}$ bei einem Cl—O-Abstand von 1,59 Å gewinkelt gebaut. Ebenso zeigten W. S. Miller und A. J. King [Z. Kristallogr. **94**, 439 (1936)], daß im *Baryumtrisulfid* BaS_3 unter 103° gewinkelte S_3-Gruppen auftreten, innerhalb welcher die Schwefelatome 2,15 Å voneinander abstehen (Elektronenpaarbindung wie im Molekül des elementaren Schwefels [vgl. Abschn. 2] und in den S_2-Gruppen vieler Disulfide).

Wie aus weiter zurückliegenden röntgenographischen Untersuchungen hervorgeht, sind folgende dreiatomige Ionen linear gebaut: HF_2^{-1}, CN_2^{-2}, CNO^{-1}, JCl_2^{-1} und das Azidion N_3^{-1}.

14. Zahlreiche Komplexverbindungen im Sinne von A. Werner wurden im Berichtszeitraum röntgenographisch untersucht. Auf die Anführung der zahlreichen Untersuchungen, welche Verbindungen mit oktaedrischen Komplexionen betreffen, sei hier verzichtet, soweit sie mit dem kubischen *Kaliumplatinchlorid* $K_2[PtCl_6]$ isomorph oder zumindest sehr ähnlich wie dieses [komplexe *Nitrite* usw., A. Ferrari u. C. Colla, Rend. R. Acc. Linc. **11**, 755 (1930); **14**, 435, 511 (1931) und a. a. O.] gebaut sind. Es sei nur erwähnt, daß auch tetragonal kristallisierende Verbindungen wie z. B. das *Kaliumosmylchlorid* $K_2[OsO_2Cl_4]$ [J. L. Hoard u. J. D. Grenko, Z. Kristallogr. **87**, 100 (1934)] mit seinen oktaederähnlichen $[OsO_2Cl_4]^{-2}$-Ionen ganz analog wie $K_2[PtCl_6]$ gebaut sind, ebenso rhombisch kristallisierende Verbindungen, wie das *Rhodiumchloridchlorpentammoniat*[1] $Cl_2[Rh(NH_3)_5Cl]$ mit seinen deformiert oktaedrischen $[Rh(NH_3)_5Cl]^{+2}$-Komplexen[2].

Im *Kupfersulfatpentahydrat* $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ [C. A. Beevers u. H. Lipson, Proc. roy. Soc. Lond. A **146**, 570 (1934)] ist jedes Cu-Ion verzerrt oktaedrisch von 4 H_2O-Molekülen und 2 verschiedenen SO_4-Gruppen angehörigen O-Ionen umgeben.

Im *Nickelsulfatheptahydrat* $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$ [C. A. Beevers u. C. M. Schwartz, Z. Kristallogr. **91**, 157 (1935)] und im *Nickelsulfathexahydrat* $NiSO_4 \cdot 6\,H_2O$ [C. A. Beevers u. H. Lipson, Z. Kristallogr. **83**, 123 (1932)] ist jedes Nickelion oktaedrisch von 6 H_2O-Molekülen umgeben, ebenso wie jedes R^{+2}-Ion in den *Tuttonschen Salzen* $R_2^{+1}R^{+2}(H_2O)_6(SO_4)_2$ [$R^{+1} = (NH_4)$, K, Tl; $R^{+2} = Mg$, Zn, Cd, Fe; statt SO_4 auch SeO_4], während hier den R^{+1}-Ionen je 5 Wassermoleküle und 3 sonst den SO_4-Tetraedern zugehörige O-Ionen zugeordnet sind [W. Hofmann, Z. Kristallogr. **78**, 279 (1931); **82**, 323 (1932)]. Im *Lithiumsulfathydrat* $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ ist die Hälfte der Li^{+1}-Ionen je von einem Wassermolekül und 3 den SO_4-Gruppen angehörigen O-Ionen, die andere Hälfte nur von 4 den SO_4-Gruppen zugehörigen O-Ionen tetraedrisch umgeben [G. E. Ziegler, Z. Kristallogr. **89**, 456 (1934). — Im *Berylliumsulfat-Tetrahydrat* $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ ist nach C. A. Beevers u. H. Lipson [Z. Kristallogr. **82**, 297 (1932)] jedes Be-Ion tetraedrisch von 4 H_2O-Molekülen umgeben. Im *Magnesiumperchlorat-Hexahydrat* $Mg[ClO_4]_2 \cdot 6\,H_2O$ [C. D. West, Z. Kristallogr. **91**, 480 (1935)] wie im *Lithiumperchlorat-Trihydrat* $Li[ClO_4] \cdot 3\,H_2O$ (oder $Li_2[ClO_4]_2 \cdot 6\,H_2O$), welche beiden Verbindungen, abgesehen vom Fehlen der Hälfte der Kationen im ersten Falle, ganz analog gebaut sind, ist jedes Mg^{+2}- bzw. jedes Li^{+1}-Ion von 6 H_2O-Molekülen oktaedrisch umgeben [C. D. West, Z. Kristallogr. **88**, 198 (1934)]; mit der eben genannten Lithiumperchloratverbindung ist übrigens auch das *Lithiumfluorborat-Trihydrat* $Li[BF_4] \cdot 3\,H_2O$ isomorph [C. D. West, Z. Kristallogr. **91**, 480 (1935)]. Im *Magnesiumchlorid-Hexahydrat* $[Mg(H_2O)_6]Cl_2$, in dem damit isomorphen *Bromid* [K. R. Andress u. J. Gundermann, Z. Kristallogr. **87**, 345 (1934)] und im *Zinkbromat-Hexahydrat* $[Zn(H_2O)_6](BrO_3)_2$ [S. H. Yü u. C. A. Beevers, Z. Kristallogr. **95**, 426 (1937)] sind ebenfalls den Kationen wie den Cr^{+3}-Ionen im *Chromchlorid-Hexahydrat* $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ und den Al^{+3}-Ionen im damit isomorphen *Aluminiumchlorid-Hexahydrat* je 6 H_2O-Moleküle oktaedrisch zugeordnet [K. R. Andress u. C. Carpenter, Z. Kristallogr. **87**, 446 (1934)]. Ebenso ist im *Kalialaun* $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ (und in der großen Reihe der damit isomorphen Alaune) nach C. A. Beevers u. H. Lipson [Nature (Lond.) **134**, 327 (1934) und Proc. roy. Soc. Lond. A **148**, 664 (1935)] jedes Al- (oder entsprechende) Ion, aber auch jedes K-Ion oktaedrisch von 6 Wassermolekülen umgeben. Im *Tricalciumaluminat-Hydrat* $Ca_3[Al(OH)_6]_2$ und der entsprechenden Strontiumverbindung sind jedem Al-Ion 6 (OH)-Ionen oktaedrisch zugeordnet [E. Brandenberger, Schweiz. Min. Petr. Mitt. **13**, 569 (1933)].

Ebene, quadratische Komplexgruppen konnten mehrfach bei Verbindungen des Pd^{+2}, Pt^{+2}, Sn^{+2} und Pb^{+2} nachgewiesen werden. Beispiele dafür geben die Strukturen des *Kaliumplatino-* und *Kaliumpalladochlorides* ($K_2[PtCl_4]$ bzw. $K_2[PdCl_4]$) [R. G. Dickinson, J. amer. chem. Soc. **44**, 2404 (1922)] und die des *Tetramminoplatinochlorids* $[Pt(NH_3)_4]Cl \cdot H_2O$ [E. G. Cox, J. chem. Soc. (Lond.) **1932**, 1912) und des *Tetrammino-Palladochlorides* $[Pd(NH_3)_4]Cl \cdot H_2O$ [E. G. Cox u. G. H. Preston, J. chem. Soc. (Lond.) **1933**, 1089].

Endlich sei noch die Konstitution der *Phosphorwolframsäure* $H_3[P(W_3O_{10})_4] \cdot 5\,H_2O$ an Hand der vorliegenden röntgenographischen Arbeiten besprochen, unter welchen in erster Linie die von J. F. Keggin [Nature (Lond.) **131**, 908 (1933); **132**, 351 (1933) — Proc. roy. Soc. Lond. A **144**, 75 (1934)] zu nennen sind. Nach dem genannten Autor gelten ähnliche Verhältnisse für die *Borwolframsäure* $H_5[B(W_3O_{10})_4] \cdot 5\,H_2O$, für die *Wolframsäure* $H_6[H_2(W_3O_{10})_4] \cdot 5\,H_2O$ usw. Darüber hinaus dürften diese Untersuchungen allgemein von Bedeutung auch für die Deutung der Konstitution der Salze dieser Säuren und vieler anderer Heteropolyverbindungen sein. Nach Keggin sind in der kubisch kristallisierenden *Phosphorwolframsäure* um ein zentrales P-Ion zunächst 4 O-Ionen tetraedrisch gruppiert. Um diese $[PO_4]^{-3}$-Tetraeder liegen, wieder tetraedrisch verteilt, 4 Gruppen von je 3 $(WO_6)^{-6}$-Oktaedern, deren gemeinsames O-Ion mit je einem

[1] C. D. West, Z. Krist. A. **91**, 181 (1935). Isomorph mit dieser Verbindung sind u. a.: $J_2[Rh(NH_3)_5Cl]$, $J_2[Co(NH_3)_5Cl]$ und $Cl_2[Cr(NH_3)_5Cl]$.

[2] Der stöchiometrische Ersatz einzelner NH_3-Moleküle in den Komplexionen durch H_2O-Moleküle (das gleiche gilt vom Ersatz der F^{-1}-Ionen durch H_2O-Moleküle in ähnlichen Komplexen z. B. bei dem mit dem Kaliumplatinchlorid isomorphen $Rb[CrF_5H_2O]$ [L. Passerini u. R. Pirani, Gazz. chim. Ital. **62**, 289 (1932)]) erfolgt statistisch und bedingt daher keine Symmetrieerniedrigung; dies hängt mit der bedeutenden Ähnlichkeit in der Raumbeanspruchung von NH_3 und H_2O und von H_2O und F^{-1} zusammen [O. Hassel u. G. Boetker Naess, Z. anorg. u. allg. Chem. **174**, 24 (1928) — G. Natta, Gazz. chim. Ital. **58**, 619 (1928) — O. Hassel u. H. Kringstad, Z. anorg. u. allg. Chem. **182**, 281 (1929)]. Anders ist es, wie die erniedrigte Symmetrie solcher Verbindungen, von denen Beispiele oben genannt wurden, zeigt, beim Ersatz von H_2O und O^{-2} durch die wesentlich größeren Cl^{-1}-Ionen.

O-Ion der zentralen PO_4-Gruppe identisch ist; die genannten Oktaedergruppen sind aber, auch abgesehen von dem mit der PO_4-Gruppe gemeinsamen O-Ion, nicht selbständig, sondern seitlich über gemeinsame Kanten mit den benachbarten Oktaedergruppen desselben Komplex-Ions verbunden; im ganzen teilt jedes W-Ion das schon erwähnte O-Ion mit zwei weiteren W-Ionen derselben Oktaedergruppe und dem zentralen P-Ion, 4 weitere O-Ionen mit je einem W-Ion der eigenen oder der benachbarten Oktaedergruppe; 1 O-Ion ist ihm allein zugeordnet; damit ergibt sich für das Komplex-Ion die Formel $[P(W_3O_{10})_4]^{-3}$.

O. KRAUS hat an einem umfangreichen Material vergleichende Untersuchungen über die Konstitution der Heteropolysäuren und ihrer Salze durchgeführt [Z. Kristallogr. **91**, 402 (1935); **93**, 379 (1936); **94**, 256 (1936)]. Er hebt besonders die Isomorphie zwischen Säure und Salz am Beispiel der tetragonalen *Borwolframsäure* $H_5[B(W_{12}O_{40})] \cdot 31\,H_2O$ und ihres Ammoniumsalzes $(NH_4)_5[B(W_{12}O_{40})] \cdot 26\,H_2O$ hervor; aus der Formelverschiedenheit geht hervor, daß bestimmend für die Struktur allein das komplexe Anion ist. Ähnlich ist es bei der trigonal kristallisierenden *Silicowolframsäure* $H_4[Si(W_{12}O_{40})] \cdot 24\,H_2O$ und ihren Salzen. Ferner macht O. KRAUS auf die sehr nahen strukturellen Beziehungen zwischen den trigonal kristallisierenden niedrigen Hydraten ($24-28\,H_2O$) der behandelten Heteropolysäuren (und ihrer Salze) und den kubisch kristallisierenden höheren Hydraten mit $29-31\,H_2O$ aufmerksam. F. MACHATSCHKI, Tübingen.

Kurze Originalmitteilungen.

Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Die Berechnung der Mizelldimensionen von Faserstoffen aus den unter kleinsten Winkeln abgebeugten Interferenzen.

Bei der Durchleuchtung eines Cellulosefaserbündels mit Röntgenstrahlen findet man am Äquator in der nächsten Umgebung des Durchstoßpunktes eine diffuse Interferenzerscheinung. Sie wurde von R. O. HERZOG, H. MARK[1] und J. HENGSTENBERG beschrieben und ihr Zustandekommen mehr qualitativ mit einer gewissen Periodizität in der Nebeneinanderlagerung der Mizellen gedeutet.

Im Verlaufe einer Untersuchung des Verfassers gemeinsam mit F. SCHOSZBERGER[2] wurde diese Interferenz photometrisch vermessen und im Zusammenhang mit den dort behandelten Fragestellungen ebenfalls qualitativ diskutiert. Im folgenden soll darüber hinausgehend gezeigt werden, daß die Interferenz eine Abschätzung der mittleren Mizellgröße zu ermöglichen scheint.

Fig. 1 gibt die experimentell bestimmte Schwärzung S als Funktion des Glanzwinkels oder, was bei der Kleinheit der Winkel bis auf einen Faktor das gleiche ist, als Funktion des

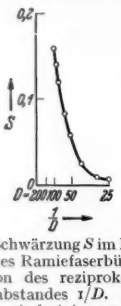


Fig. 1. Schwärzung S im Röntgenbild eines Ramiefaserbündels als Funktion des reziproken Netzebenenabstandes $1/D$. Auf der Abszisse sind einige zugehörigen D-Werte angegeben.

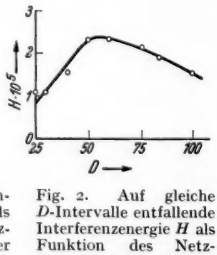


Fig. 2. Auf gleiche D-Intervalle entfallende Interferenzenergie H als Funktion des Netzebenenabstandes.

nach der BRAGGschen Gleichung berechneten reziproken Netzebenenabstandes $1/D$. Man könnte geneigt sein, in dem fortgesetzten Anstieg bis zur Grenze von $D = 100$ Å einen Beweis dafür zu sehen, daß die mittlere Mizelldicke — bzw. der Betrag der Periodizität — ebenfalls größer als 100 Å und im übrigen unbestimmt ist.

Der Sachverhalt stellt sich aber sofort anders dar, wenn man bedenkt, daß einem Intervall in $1/D$ von bestimmter Breite ein um so größerer Bereich von D-Werten zugehört, je weiter man dieses Intervall gegen den Durchstoßpunkt verschiebt. Die in ein solches Intervall fallende gesamte Interferenzenergie entspricht daher auch zunehmenden D-Intervallen. Es empfiehlt sich aus diesem Grunde, die Kurve so umzuzeichnen, daß Energiebeträge miteinander verglichen werden, die auf gleich große D-Intervalle entfallen. In Fig. 2 ist die dort aufgetragene „Häufigkeit" H in diesem Sinne durch die Gleichung gegeben:

$$-S \cdot d\left(\frac{1}{D}\right) = H \cdot dD \quad \text{oder} \quad H = \frac{S}{D^2}.$$

Wie ersichtlich, hat die Kurve in der Gegend von 50—60 Å ein Maximum. HENGSTENBERG und MARK[1] haben interessanterweise aus der Unschärfe der gewöhnlichen Celluloseinterferenzen durch Anwendung der von P. SCHERRER und M. v. LAUE[2] begründeten Theorie einen damit vollkommen übereinstimmenden Wert erhalten.

Damit ist die Deutung der H-Kurve als einer Art von Flüssigkeitsinterferenz nahegelegt. Wenn auch die Entwicklung einer entsprechend fundierten Theorie sicher auf große Schwierigkeiten stoßen würde, so wird man doch jetzt schon annehmen dürfen, daß die mittleren Teilchendicken mit der Lage des Maximums in der H-Kurve zumindest symbat gehen und ebenso die Kurvenform mit der Streuung in den Teilchendimensionen zusammenhängt. Die Übereinstimmung mit dem auf ganz anderem Wege erhaltenen Befund von HENGSTENBERG und MARK legt sogar die Vermutung nahe, daß man durch Anwendung der BRAGGschen oder besser noch der KEESOMschen Beziehung auf das Maximum schon die ungefähre mittlere Teilchengröße erhält.

Die experimentellen Grundlagen weisen allerdings noch verschiedene, hauptsächlich durch die Untergrundschwärzung (Luftstreuung, Bremsstrahleffekt) bedingte Unvollkommenheiten auf, die sich vor allem bei den Werten bis etwa $D = 30$ Å auswirken. Wenn so auch die speziellen Ergebnisse noch nicht als endgültig angesehen werden können, so steht wohl fest, daß der skizzierte Weg eine neue Methode in die Hand gibt, welche sich beim Studium des mizellaren Aufbaues von Faserstoffen mit Vorteil wird verwenden lassen. Der Bedarf nach einer derartigen Methode ist vor allem dadurch gegeben, daß die übliche Messung der Interferenzbreite mit einer grundsätzlichen Unsicherheit behaftet ist: man kann diese Methode wohl stets formal anwenden, weiß aber nicht, ob die notwendige Voraussetzung erfüllt ist, nämlich die gemessene Verbreiterung ausschließlich durch die Kleinheit der Teilchen verursacht wird. Gerade bei mizellaren Systemen bestehen berechtigte Zweifel betreffs der Zuverlässigkeit einer solchen Voraussetzung. Die beiden Methoden liefern übrigens auch im Idealfall nicht das gleiche. Die eine mißt die Teilchengröße, die andere mißt Abstände von Teilchenmittelpunkten. Bei dichtgepackten Systemen werden allerdings beide Größen praktisch identisch.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Wien, I. Chemisches Universitätslaboratorium, den 23. Januar 1938. O. KRATKY.

[1] Vgl. H. MARK, Physik und Chemie der Cellulose. Berlin: Julius Springer 1932. S. 139.

[2] O. KRATKY u. F. SCHOSZBERGER, Z. physik. Chem. (B) im Druck.

[1] J. HENGSTENBERG u. H. MARK, Z. Kristallogr. **69**, 271 (1928).

[2] M. v. LAUE, Z. Kristallogr. **64**, 115 (1926); ferner A. L. PATTERSON, Z. Kristallogr. **66**, 637 (1928); R. BRILL u. H. PELZER, Z. Kristallogr. **92**, 398 (1930).

Über Hoffmannsche Stöße und die harte Komponente der Höhenstrahlen.

Wenn man die Anzahl HOFFMANNscher Stöße unter dickem Panzer aus 2 Stoffen mit wesentlich verschiedener Atomnummer, z. B. Blei und Aluminium, untersucht und dabei von der Voraussetzung ausgeht, daß die wahrgenommenen Stöße auf die Weise erfolgen, daß die harte Komponente energiereiche Elektronen produziert, die sich bei Multiplikation nach BHABHA und HEITLERS[1] Theorie als HOFFMANNsche Stöße zu erkennen geben, muß das Verhältnis zwischen deren Zahlen unter Blei und Aluminium Aufschluß geben können über die Fähigkeit der harten Komponente, sekundäre energiereiche Elektronen zu produzieren.

Um die Stoßzahlen miteinander vergleichen zu können, ist es jedoch notwendig, einige Zentimeter Blei unter den Aluminiumpanzer zu bringen, so daß das Gleichgewicht zwischen energiereichen und energiearmen Elektronen in beiden Fällen ein und dasselbe ist.

Wenn man sich denkt, daß die Elektronenproduktion der harten Komponente $n \cdot Z$ proportional ist, wo n die Zahl von Atomen pro Kubikzentimeter und Z die Atomnummer ist, so ist zu erwarten, daß die Zahl von Stößen unter Aluminium und Blei sich ungefähr verhalten muß wie das umgekehrte Verhältnis zwischen den Atomnummern, da das Betätigungsgebiet der Multiplikation von der stoffabhängigen Längeneinheit l (l = konst. $n \cdot Z^2$, vgl. BHABHA und HEITLER) bestimmt wird.

Um dies zu untersuchen, wurde die folgende Versuchsaufstellung benutzt. Die früher verwendete Ionisierungskammer[2] wurde auf allen Seiten von einem 15 cm dicken Bleipanzer umgeben, dessen Zweck war, schräg einfallende, von der weichen Komponente herrührende Strahlen zu absorbieren. Über die Kammer wurde eine 2 cm dicke Bleiplatte gebracht und über diese wiederum als Absorber 22,5 cm Blei und später 110 cm Beton (als Ersatz für Aluminium). Außerdem wurde eine Zeitlang ohne Filter über der 2 cm dicken Bleiplatte registriert. Die Untersuchung wurde im Keller des hiesigen Institutes ausgeführt und lieferte die in Tabelle 1 niedergelegten Ergebnisse.

Tabelle 1.

Registrierungszeit in Stunden	129,3	182 3	208,3
Panzer	2,0 cm Blei	2,0 cm Blei + 22,5 cm Blei	2,0 cm Blei + 110 cm Beton
Stoßgröße	*Stoßzahl*		
1,5—2,0 · 10^6 Ionenpaare	18	7	18
2,0—3,0 · 10^6 Ionenpaare	19	12	18
über 3,0 · 10^6 Ionenpaare	10	12	14
insgesamt über 3,0 · 10^6 Ionenpaare	47	31	50

Die pro Stunde registrierte Zahl von Stößen über 1,5 · 10^6 Ionenpaare unter Beton und Blei betrug nach Tabelle 1 0,24 bzw. 0,17 und das Verhältnis zwischen diesen Stoßzahlen 1,4. (Wahrscheinlich ist dies Verhältnis etwas zu groß, da der Betonfilter nicht dick genug ist, um alle Wirkungen der weichen Komponente auszuschließen.) Da das Verhältnis zwischen der Zahl von Stößen unter Beton und Blei viel kleiner ist als das umgekehrte Verhältnis zwischen den Atomnummern, erscheint es statthaft anzunehmen, *daß die Elektronenproduktion der harten Komponente eher $n \cdot Z^2$ als $n \cdot Z$ proportional ist.*

Tabelle 2 gibt die aus Tabelle 1 errechnete Stoßzahl (pro Stunde) mit Filter im Verhältnis zu der entsprechenden Stoßzahl ohne Filter wieder.

Da die Gesamtzahl Stöße über 1,5 · 10^6 Ionenpaare durch Einschaltung von 22,5 cm Blei (20 cm Blei ist als genügend zu erachten, die weiche Komponente gänzlich zu absorbieren)

Tabelle 2.

Absorber	22,5 cm Blei	110 cm Beton
Stoßgröße	Stoßzahl mit Absorber / Stoßzahl ohne Absorber	
1,5—2,0 · 10^6 Ionenpaare	0,27	0,62
2,0—3,0 · 10^6 Ionenpaare	0,45	0,59
über 3,0 · 10^6 Ionenpaare	0,86	0,87
insgesamt über 1,5 · 10^6 Ionenpaare	0,47	0,66

nur bis etwa auf die Hälfte abgeschwächt wird, ist die Folgerung gerechtfertigt, *daß der größte Teil der unter einigen Zentimetern Blei beobachteten großen Hoffmannschen Stöße von der harten Komponente herrühren muß.*

Schließlich scheint Tabelle 2 zu zeigen, daß die kleinen Stöße am meisten abgeschwächt werden, die mittelgroßen weniger und die größten Stöße am wenigsten, was darauf deuten könnte, *daß die Wahrscheinlichkeit, die harte Komponente sei Urheber eines Stoßes, mit wachsender Stoßgröße zunimmt.* Dies Resultat steht mit früheren Erfahrungen von Übergangskurven für HOFFMANNsche Stöße verschiedener Größe[1] in Einklang. Aus jenen Kurven erhellt, daß der Übergangseffekt mit wachsender Stoßgröße weniger ausgeprägt wird (kleiner Buckel und langsamere Abnahme nach dem Maximum), weshalb auch hiernach zu erwarten ist, daß die Zahl sehr großer Stöße sogar von einem dicken Bleifilter nicht beeinträchtigt wird. Daß die Verminderung der Stoßgröße bei Benutzung eines Betonfilters eine wesentliche Variation mit der Stoßgröße nicht aufweist, kann evtl. damit in Zusammenhang gesetzt werden, daß die weiche Komponente hier bei weitem nicht so sehr geschwächt ist.

Kopenhagen, Biophysikalisches Laboratorium der Universität (Direktor: Professor Dr. H. M. HANSEN), den 26. Januar 1938. J. K. BØGGILD.

Photographische Aufnahme von elektrischen Strahlungsbildern im wellentoten Modellraum.

Die experimentelle Untersuchung und Ausmessung der Richteigenschaften von Antennen und Spiegeln ist immer mit einem beträchtlichen Aufwand verbunden, selbst wenn man die zu prüfenden Systeme in verkleinertem Maßstab nachbildet und mit Dezimeterwellen speist, vor allen Dingen, weil einwandfreie Modellversuche nur in freiem Gelände und hinreichend hoch über dem Erdboden vorgenommen werden können. Andernfalls treten unerwünschte Reflexionen auf, welche das eigentliche Strahlungsbild in unkontrollierbarer Weise fälschen und entstellen.

Um solche Strahlungsbilder in einfacher und bequemer Weise im Laboratorium aufzunehmen, wurden zwei Maßnahmen getroffen. Erstens werden die Untersuchungen in einem mit destilliertem Wasser gefüllten Trog vorgenommen, in welchem sich die Wellenlänge und die erforderlichen Abmessungen der Antennen- und Spiegelmodelle gegenüber Luft auf den neunten Teil verkleinern, und zweitens werden störende Reflexionen an den Trogwandungen dadurch beseitigt, daß der eigentliche Meßtrog in einen größeren Trog hineingestellt wird, welcher mit einem adsorbierenden Medium gleicher Dielektrizitätskonstante, z. B. mit einer starken Kochsalzlösung, gefüllt ist. Auf diese Weise erhält man einen wellentoten Modellraum, ähnlich dem schalltoten Raum der Akustik.

Um die zeitraubende Ausmessung verwickelter Strahlungsdiagramme und Wellenbilder zu vereinfachen, wird das elektrische Feld im Meßtrog mit einem mechanisch bewegten Glühlampenindikator in einzelnen Zeilen abgetastet und dabei auf einer photographischen Platte festgehalten. Mit dieser Anordnung lassen sich nicht nur Strahlungskennlinien von beliebigen Richtantennen- und Spiegelmodellen, sondern auch verwickeltere Wellenbilder, wie z. B. Schatten- und Beugungsbilder, einwandfrei und mühelos gewinnen.

Berlin-Lichterfelde-Ost, Laboratorium für Hochfrequenz und Elektromedizin, den 31. Januar 1938. H. E. HOLLMANN.

[1] H. J. BHABHA u. W. HEITLER, Proc. roy. Soc. Lond. 159, 432 (1937).

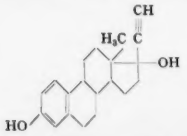
[2] J. K. BØGGILD, Über die sekundären Wirkungen der Höhenstrahlung (Diss. Kopenhagen 1937). Der Kammerdruck beträgt hier 5,5 kg/qcm, und ein Stoß von 10^6 Ionenpaaren entspricht, wenn man eine Ionisation von 70 Ionenpaaren pro Zentimeter Normalluft annimmt, etwa 50 Teilchen.

[1] J. K. BØGGILD, l. c. Fig. 8.

Neue per os-wirksame weibliche Keimdrüsenhormon-Derivate:
17-Aethinyl-oestradiol und Pregnen-in-on-3-ol-17.

Beim Studium der peroralen Wirksamkeit verschiedener oestrogener Substanzen wurde die Beobachtung gemacht, daß zwischen der chemischen Konstitution und der Stärke der peroralen Wirksamkeit Zusammenhänge bestehen. Von diesen Beobachtungen ausgehend, wurden Versuche unternommen, aus Oestron Derivate des Follikelhormons mit guter peroraler Wirksamkeit darzustellen.

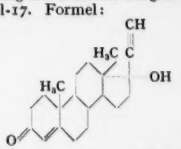
Im Aethinyl-oestradiol haben wir ein Derivat des Follikelhormons bzw. des Dihydro-follikelhormons gefunden, welches sich durch eine besonders gute perorale Wirksamkeit auszeichnet. Die Konstitution ist aus der folgenden Formel ersichtlich:



17-Aethinyl-oestradiol, Smp. 145—146°, $[\alpha]_D + 1°$ (Dioxan)

alle in derselben Art geprüft wurden. Auch die Prüfung am kastrierten Pavianweibchen ergab eine sehr gute perorale Wirksamkeit. Die im Gange befindlichen klinischen Untersuchungen werden über die therapeutische Anwendbarkeit des neuen Stoffes entscheiden.

Im Hinblick auf die interessanten biologischen Eigenschaften des Aethinyl-oestradiols wurde eine weitere Verbindung der Sexualhormonreihe mit einer dreifachen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung im Molekül dargestellt, und zwar das Pregnen-in-on-3-ol-17. Formel:



Pregnen-in-on-3-ol-17, Smp. 264—266°, $[\alpha]_D + 21{,}5°$ (Dioxan)

Die biologische Prüfung dieser Substanz erbrachte sehr überraschende Resultate. Auf Corpus luteum-Hormon-Wirkung geprüft, erwies sich die Substanz mit 2 mg beim infantilen, mit Follikelhormon vorbehandelten Kaninchen als wirksam. Sie besitzt also subcutan verabreicht etwa

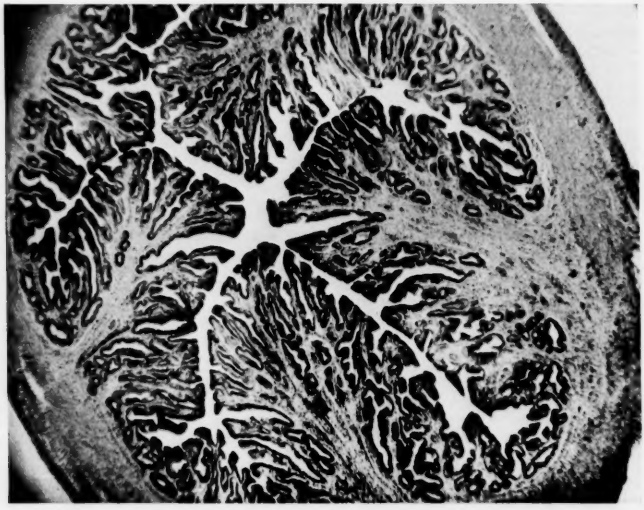


Fig. 1. Schnitt durch den Uterus eines infantilen, mit Follikelhormon vorbehandelten Kaninchens nach peroraler Verabreichung von 4 mg Pregnen-in-on-3-ol-17.

Bei peroraler Verabreichung erwies sich Aethinyl-oestradiol bei der kastrierten Ratte mit 3 Gamma als wirksam und übertrifft somit, wie die folgende Tabelle zeigt, die meisten bisher bekannten Wirkstoffe der Follikelhormongruppe, die

Tabelle.

Präparat	Ratten-Einheit subcutan Gamma	Ratten-Einheit per os Gamma
Oestriol	10	10
Oestron	0,83	60
Oestradiol	0,1	50
Aethinyl-oestradiol	0,1	3

$^1/_3$ der Aktivität des Progesterons. ***Die perorale Prüfung ergab schon mit 4 mg ein positives Resultat!*** (s. Fig.). Progesteron selbst, in derselben Art per os geprüft, ist mit 60 mg noch vollkommen unwirksam.

Die Prüfung auf männliche Wirksamkeit am Kapaun ergab mit 2 mg noch ein negatives Resultat.

Wenn die neue Substanz sich klinisch bewährt, so würde das therapeutisch von größter Bedeutung sein, da es die perorale Darreichung eines bisher nur per injectionem wirksamen Hormons gestatten würde.

Ausführliche Publikationen erfolgen demnächst in den „Berichten" und in der Klinischen Wochenschrift.

Berlin, Hauptlaboratorium der Schering A.-G., den 31. Januar 1938. H. H. Inhoffen. W. Hohlweg.

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Fritz Süffert, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig.